Studien über Rotationsdispersion und Mutarotation der Zuckerarten in Wasser, Pyridin und Ameisensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Lippmann Friedrich Bloch

aus Tarnowitz O./Schl.

ACAD. LIBRAT. MBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1911.

BERRIN,
Buchdruckerei „Die Post" G. m. b. H.
1911.

269

Dem Andenken meines Vaters!

Vorwort.

Während die Drehung der optisch aktiven Körper im gelben Licht nach allen Seiten hin von sehr vielen Forschern untersucht worden ist, hat man sich mit der Bestimmung des Drehungsvermögens in anders gefärbtem Licht nur sehr wenig beschäftigt, obwohl durch die Landolt'sche Lichtfiltermethode die Herstellung der übrigen Farben fast ohne jede Schwierigkeit ist. Selbst die Rotationsdispersion derjenigen Körper, bei denen die Drehungsgröße eine wichtige analytische Konstante geworden ist, nämlich der Zuckerarten, ist, von einigen Versuchen[1]) abgesehen, fast vollkommen unbekannt.

Die vorliegende Arbeit, die auf Anregung von Herrn Privatdozenten Dr. Großmann unternommen wurde, beschäftigt sich nun mit der Bestimmung der Rotationsdispersion der Zuckerarten (und einiger anderer optisch aktiver Körper, die zum Zwecke von Analogieschlüssen herangezogen wurden). Wo Mutarotation auftrat, wurde auch diese in den Kreis der Betrachtungen gezogen. Die untersuchten Zuckerarten waren:

1 Pentose: Xylose,[2])
1 Methylpentose: Rhamnose,
3 Hexosen: Galactose, Glucose, Fructose,
3 Hexobiosen: Saccharose, Lactose und Maltose,

und endlich 1 Hexotriose: Raffinose.

Die Rhamnose, Glucose, Galactose und Maltose waren die reinsten im Handel erhältlichen Präparate und ebenso wie die Lösungsmittel Pyridin und Ameisensäure von Kahlbaum bezogen. Die übrigen Präparate stammten aus den Sammlungen des Instituts für Zucker-Industrie. Alle diese Zucker wurden in Wasser, Pyridin und Ameisensäure gelöst und in diesen drei Lösungsmitteln untersucht. Der Grundgedanke der Arbeit war derselbe, der Landau[3]) bei seinen Untersuchungen „Ueber den Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen des apfelsauren Dimethyls" geleitet hat: Es sollten Beiträge dazu geliefert werden, in welcher Weise das Lösungsmittel auf die aktive

---

[1]) Vgl. Seyfart, Zt. d. Ver. f. Rübenzucker-Industrie 40, 855 und Wiedemanns Ann. 41, 113; ferner Stefan, Wien. Sitz. Ber. 52, 2 486.

[2]) Dieses von Dr. Arno Behr hergestellte, sehr reine Präparat war mir von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Herzfeld, dem Direktor des Instituts für Zucker-Industrie, zur Verfügung gestellt worden, und ich möchte es nicht unterlassen, auch an dieser Stelle meinem besten Dank für diese Freundlichkeit Ausdruck zu verleihen.

[3]) Landau, Disser. Berlin 1910 und Z. f. ph. Ch. 1910 75, 129.

Komponente einwirkt, um dem in weiter Ferne winkenden Endziel, durch die optische Veränderung der Lösung sowohl mit der Zeit als auch mit der Lichtart vielleicht einer Theorie des Lösungsvorganges auf die Spur zu kommen, etwas näher zu rücken. Dabei ist zu berücksichtigen, daß man auch die inaktive Komponente durch Rückschlüsse aus ihrer Wirksamkeit auf optisch aktive Körper genauer studieren kann, und man also in der optischen Drehung, wie Walden[4]) es ausdrückt, „ein wunderbares Werkzeug hat, mit dessen Hilfe man auch an die Erforschung der optisch unwirksamen Gebilde herantreten kann, und an das Studium des Werdeprozesses der Verbindungen überhaupt." Auf die einzelnen Theorien und Hypothesen, die auf diesem Gebiete existieren, ist später bei der Glucose eingegangen worden.

Versuchsanordnung.

Die Apparatur, die bei diesen Versuchen benutzt wurde, ist die gleiche, die Landau[5]) bei seinen Versuchen über das Drehungsvermögen des apfelsauren Dimethyls gebrauchte. Der Polarisationsapparat war der von Landolt[6]) modifizierte Lippich'sche Halbschatten-Apparat mit dreiteiligem Gesichtsfelde, der ganz besonders für den Laboratoriumsgebrauch geeignet ist. Der Teilkreis des Apparates gestattete mit Hilfe von Nonien und Lupen eine Ablesung bis auf 0,01 °. Da der Teilkreis sehr genau gearbeitet war, wurde die Ablesung der beiden um 180 ° entfernten Nonien bis auf einige wenige Stichproben für entbehrlich erachtet und nur auf den rechtsseitigen Nonius beschränkt. Der Halbschatten des Apparates blieb während aller Untersuchungen unverändert auf 10 °, da bei den kurzwelligen Strahlen eine möglichst große Helligkeit sich als erforderlich erwies.

Aus demselben Grunde wurde auch von der für optische Messung schon fast traditionell gewordenen Lichtquelle, dem Auerschen Gas-Glühlicht, abgesehen und an seiner Stelle die Nernst Projektionslampe Modell H 19 950 benutzt, die infolge ihrer bedeutend höheren Kerzenstärke und der viel stärkeren Lichtkonzentration eine bei weitem intensivere Beleuchtung des Gesichtsfeldes und infolgedessen eine genauere Ablesung gestattet. Der Glühkörper der Lampe wurde von einem Metallzylinder umschlossen, der mit einer Oeffnung zum Austritt eines Lichtbündels versehen war. Um den Apparat vor den ziemlich starken Wärmewirkungen der Lichtquelle zu schützen, wurden zwischen Austrittsstelle des Lichtbündels und Linse des Apparates 2 klare Glimmerplatten eingeschaltet, die durch eine kleine Luftschicht getrennt waren

---

[4]) Walden, Ber. 38, 408.
[5]) Landau a. a. O.
[6]) Landolt, Das opt. Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 321.

und die jede störende Wärmewirkung ausschlossen. Außerdem wurde, um alles die Beobachtung störende Licht auszuschalten, der Apparat von der Lichtquelle durch einen undurchsichtigen Pappschirm getrennt, der nur eine größere Oeffnung für die Linse und eine kleinere zur Beleuchtung der Skala des Teilkreises enthielt.

Die Ablesung des Drehungswinkels in den einzelnen Farben geschah, wie bereits erwähnt, vermittels der Landolt'schen Strahlenfilter, die wegen der Bequemlichkeit ihrer Handhabung und hinreichenden Genauigkeit bei weitem den Vorzug vor den zwar etwas genaueren, aber sehr komplizierten Apparaturen verdienen, die früher zur Bestimmung der Dispersion im Gebrauche waren. Das Wesen der Landolt'schen Lichtfilter besteht darin, daß die weißen Lichtstrahlen der Lichtquelle, bevor sie auf das Polarisatorprisma fallen, gezwungen werden, eine in den Polarisationsapparat einschraubbare, mehrteilige Glasröhre zu passieren, die ähnlich wie ein Polarisationsrohr beschaffen ist und mit einer oder mehreren Farbflüssigkeiten gefüllt wird. Diese besitzen die Eigentümlichkeit, alle Strahlen, mit Ausnahme einer ziemlich eng begrenzten Lichtart, auszulöschen. Je nach dem absorbierenden Medium ist nun die Farbe verschieden. Die Zusammensetzung der Farbfilter erfolgte teils nach den Angaben Landolts, teils nach denen Winthers. Die nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der bei allen Untersuchungen benutzten Filter, nebst ihren bei Auerlicht bestimmten optischen Schwerpunkten.

Lichtart	Dicke der Schicht in mm	Farbstoffe	In 100 ccm H_2O sind enthalten g Substanz	Opt. Schwerpunkt in $\mu\mu$ bei Auerlicht	Literaturangabe
Rot (r)	20	Kristallviolett 5 BO	0,005	665,9	Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. S. 388.
	20	Kaliummonochromat	10,00		
Gelb (g)	70	Kaliumbichromat	6,00	589	Landolt l. c. S. 377.
Grün (gr)	20	Viktoriagelb	0,25	533,2—8	Winther, Z. f. phys. Chemie 41, 169 (1902).
	20	Kupferchlorid $CuCl_2 + 2$ aq.	60,00		
Hellblau (hbl)	20	Doppelgrün S. F.	0,02	488,5	Landolt, l. c. S. 389.
	20	Kupfersulfat $CuSO_4 + 5$ aq.	15,00		
Dunkelblau (dbl)	20	Kristallviolett 5 BO	0,0025	465,5	Winther, Z. f. phys. Chemie 41, 169 (1902).
	20	Kupferchlorid $CuCl_2 + 2$ aq.	25,00		
Violett (V)	20	Kristallviolett 5 BO	0,005	448,2	Landolt, l. c. S. 389.
	20	Kupfersulfat $CuSO_4 + 5$ aq.	15,00		

Da die optischen Schwerpunkte der einzelnen Farben nicht nur von den verschiedenen Farblösungen, sondern auch von der weißen Lichtquelle abhängig sind, so mußten die Schwerpunkte für Nernstlicht neu bestimmt werden. Diese Untersuchung hat Landau[7]) mit Hilfe von Quarzplatten, die durch die physikalisch-technische Reichsanstalt geeicht waren, ausgeführt und dabei folgende Werte erhalten, denen zum Vergleich nochmals die Schwerpunkte für Auerlicht gegenübergestellt sind.

Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ für:

Lichtart	Nernstlicht	Auerlicht
rot (r)	665,3	665,9
gelb (g)	589,4	589
grün (gr)	549	533,2
hellblau (hbl)	495,8	488,5
dunkelblau (dbl)	474,6	465,5
violett (v)	449,7	448,2

Da indessen die auf Grund dieser Messungen gezeichneten Dispersionskurven, d. h. diejenigen Kurven, welche die Abhängigkeit von α und λ darstellen, systematische Unregelmäßigkeiten aufwiesen, wurden sie auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Wiedemann umgezeichnet. Dies geschah in der Art und Weise, daß an den von Seyfart (Wied. Ann. 41,115) mittels Spektrallicht gefundenen Werten der Rotationsdispersion des Rohrzuckers die optischen Schwerpunkte meiner Filter ermittelt wurden. In der Tat nahmen dann die Kurven einen viel regelmäßigeren Verlauf.

Die Größe der auf diese Weise gefundenen Wellenlängen ergab sich sodann für:

Rot zu 656 $\mu\mu$.
Gelb „ 589 „
Grün „ 535 „
Hbl „ 508 „
Dbl „ 479 „
V „ 447 „

Als Polarisationsrohre dienten die sogen. Patentröhren von Schmidt & Haentsch, die durch einen erweiterten Kopf ein vollständiges Auffüllen der Rohre überflüssig machen, da die entstehende Luftblase nicht in das Gesichtsfeld gelangen kann. Die Länge der Rohre schwankte zwischen 0,2 und 2 dcm und richtete sich hauptsächlich nach der Größe des Drehungswinkels. Am

[7]) Landau a. a. O.

meisten gebraucht wurde das 1 dcm-Rohr, die kleineren Rohre von 0,2 und 0,25 dm wurden vor allem dann benutzt, wenn infolge der großen Drehung die Werte in gelb und hellblau, den am wenigsten monochromatischen Filtern, nicht ganz genau abzulesen waren. Doch hatten diese kurzen Rohre den Nachteil, daß sich der Ablesungsfehler vervier- bzw. verfünffachte und die spezifischen Werte dadurch verhältnismäßig stark beeinflußt wurden. Im allgemeinen wurde der Winkel im gelben unter 3° gehalten. Im roten Licht ließ sich jeder Winkel sehr gut und genau ablesen. Infolgedessen wurde auch die Mutarotation der einzelnen Zucker in dieser Lichtart abgelesen, und die Anfangsdrehung im gelben Lichte — um vergleichbare Werte mit anderen Forschern zu erzielen — durch Interpolation berechnet, nachdem durch Stichproben wiederholt festgestellt worden war, daß die Proportion Anfangsdrehung g: Anfangsdrehung r = Enddrehung g: Enddrehung r fast absolut richtig ist.

Die spezifische Drehung wurde aus den abgelesenen Werten nach der bekannten Formel berechnet:

$$[\alpha] = \frac{100\ \alpha}{l \cdot c}$$

Da l die Länge des Rohres konstant war, denn wegen der unverändert gehaltenen Temperatur blieb l stets gleich, so mußte nur stets die Konzentration c bestimmt werden. Es wurde bei den zuerst untersuchten Zuckern: Traubenzucker, Fruchtzucker und Rohrzucker in Wasser und Pyridin zunächst einmal mit genauen Normallösungen zu arbeiten versucht, um evtl. genauer vergleichbare Ergebnisse der einzelnen Zucker zueinander zu erhalten. Diese Arbeitsweise wurde aber bald aufgegeben, da die aufgewandte Zeit in keinem Verhältnis zu den Resultaten stand. Denn um genaue Normallösungen zu erhalten, wurde die der Normallösung entsprechende Menge Substanz auf einem gewogenen Uhrglas bis auf 0,1 mg genau abgewogen, von dem Uhrglas in einen Becher gespült und in diesem gelöst. Dann wurde die Lösung quantitativ in einen 100 ccm-Kolben übergeführt und hierin bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Hauptlösung wurden dann Verdünnungen gemacht, indem je 5 ccm herauspipettiert wurden und auf 10 ccm aufgefüllt wurden, die dann evtl. zum 2. bezw. 3. Male weiter verdünnt wurden. Da durch diese Art der Lösung aber sehr viel Zeit verloren ging, die vor allem bei der Beobachtung der Mutarotation schmerzlich entbehrt wurde, und auch sehr große Mengen sowohl von Substanz als auch von Lösungsmitteln nutzlos verschwendet wurden, wurde diese Lösungsart aufgegeben und später in einem genau geeichten 10 ccm Kölbchen, das erst leer und dann mit der hineingeschütteten Substanz gewogen wurde, eine je nach der Löslichkeit verschiedene Menge eingewogen und in dem Kölbchen selbst bis zur Marke aufge-

füllt. Durch Schütteln des mit einem Glasstopfen verschließbaren Kölbchens wurde der Zucker gelöst und in ein bereitgehaltenes Polarisationsrohr umgefüllt. Unter diesen Umständen konnte bisweilen schon nach 3 Minuten polarisiert werden.

Die Ablesungen geschahen sämtlich in einem Polarisationsraume, der beständig auf 20 ° C. gehalten wurde. Vor jeder neuen Versuchsreihe und Lichtart wurde der Nullpunkt des Apparates kontrolliert und bei den Rotationsdispersionsbestimmungen von jeder Drehung 6 Ablesungen gemacht, von denen die in der Arbeit angegebenen Werte die Durchschnitte sind. Bei den Bestimmungen der Mutarotation konnte natürlich immer nur ein Wert abgelesen werden, da hier sich die Drehung mit der Zeit, manchmal sehr stark, veränderte. Nach eingetretener Konstanz wurden die Röhren noch einige Tage stehen gelassen, um zu sehen, ob der Endpunkt endgültig erreicht war. Die Genauigkeit der Ablesung war im Laufe der Arbeit schließlich so groß geworden, daß nur äußerst selten größere Unterschiede als 0,05 ° bei den Einzelablesungen vorkamen, wenngleich auch hier die Lichtart und die Größe des Winkels naturgemäß eine bedeutende Rolle spielten.

Experimenteller Teil.

Studien über Rotationsdispersion und Mutarotation der Zuckerarten in Wasser, Pyridin und Ameisensäure.

I. Xylose.

Die optische Eigenschaften der Xylose in wässriger Lösung sind von Parcus und Tollens[8]) und Wheeler und Tollens[9]) ausführlich untersucht worden, und ihre Angaben weisen eine gute Uebereinstimmung mit den aus vorliegender Arbeit sich ergebenden Werten auf. Die starke Mutarotation ist auch in sehr verdünnten Lösungen vorhanden, geht aber sehr rasch zu Ende. Nach 3 Stunden ist die Konstanz bereits eingetreten. Die Anfangsdrehung 5 Minuten nach der Lösung ist 4—5 mal so groß wie der konstante Endwert. Der Verlauf des Drehungsnachlasses wird durch folgende Tabelle illustriert:

Multirotation der Xylose im roten Licht.

$l = 2$ dm, $t = 20°$, $c = 0{,}866$.

Zeit nach Lösung	α.	$[\alpha]$.	Zeit nach Lösung	α.	$[\alpha]$.
5 Min.	+ 1,02°	+ 58,90°	35 Min.	+ 0,49°	+ 28,29°
6 „	0,98	56,59	45 „	0,37	21,37
7 „	0,95	54,85	60 „	0,27	15,59
8 „	0,93	53,70	90 „	0,25	14,47
10 „	0,89	51,39	120 „	0,24	13,86
12 „	0,85	49,08	180 „	0,23	13,28
15 „	0,79	45,61	1 Tg.	0,23	13,28
20 „	0,70	40,42	2 „	+ 0,23°	+ 13,28°
25 „	+ 0,62°	+ 35.80°			

Für gelbes Licht würde sich eine Anfangsdrehung, durch Interpolation, aus dem Endpunkte + 18,19° berechnet, von + 80,0° 5 Minuten nach Lösung ergeben. Dieser Wert steht etwa in der Mitte zwischen den Parcus und Tollen'schen und Wheeler und Tollen'schen Angaben, die zwischen 77,87 und 85,8 schwanken. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß bei vorliegender Untersuchung die Konzentration nur 0,866 war, während die anderen Autoren durchschnittlich $c = 10$ gewählt hatten, und da nach den Feststellungen von Schulze und Tollens[10]) mit der steigenden Konzentration auch die Drehung

[8]) L. A. 257, 175.
[9]) L. A. 254, 310.
[10]) L. A. 254, 310.

nicht unerheblich zunimmt, so fallen, wie bereits erwähnt, die Ergebnisse ziemlich genau zusammen.

Dasselbe gilt für die Endwerte im gelben Lichte. Bei der Bestimmung der Rotationsdispersion derselben Lösung fand ich im 2 dm-Rohr bei t = 20° für:

Lichtart	r.	g.	gr.	hlb.	dbl.	v.
α	+ 0,23	0,31	0,36	0,42	0,48	+ 0,55
$[\alpha]$	+ 13,28	18,19	21,08	24,50	27,70	+ 31,94

Die in der Literatur abgegebenen Werte für $[\alpha]_D$ sind je nach der Konzentration verschieden. Die schwächste Konzentration, eine Lösung von 3,115%, ergab nach Schulze und Tollens bei 20° für $[\alpha]_D$ + 18,425°, einen Wert also, der sich mit dem hier gefundenen sehr gut deckt. Der Dispersionskoeffizient v/r ist bei Xylose in Wasser 2,41.

Xylose in Pyridin.

Viel interessanter als in wässeriger Lösung ist das Verhalten der Xylose in Pyridin, über das meines Wissens keinerlei Literaturangabe vorliegt. Die Xylose löst sich, wie die meisten Zucker, ziemlich leicht in Pyridin auf. Die hier ebenfalls ziemlich starke Multirotation zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß sie zunächst ein Maximum aufweist und daß sich die Abnahme der Drehung ziemlich langsam vollzieht, sodaß die Konstanz erst nach mehreren Tagen eintritt. Nach Erreichung des Maximums, was ungefähr 10—15 Min. nach Lösung der Fall ist, geht die Drehungsänderung in derselben Richtung vor sich wie in wässeriger Lösung.

Mutarotation der Xylose in Pyridin: für rotes Licht.

c = 1,28, l = 2 dm, t = 20°.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
8 Min.	+ 2,38°	+ 92,8°	80 Min.	+ 2,10°	+ 83,22°
10 „	2,43	94,92	100 „	2,08	82,04
12 „	2,46	96,10	120 „	1,36	81,26
15 „	2,47	96,50	1 Tg.	1,02	53,13
20 „	2,44	95,32	2 „	0,82	39,85
30 „	2,40	93,76	4 „	0,82	32,04
40 „	2,35	91,82	5 „	0,82	32,04
50 „	2,27	88,78	6 „	+ 0,82°	+ 32,04°
60 „	+ 2,21°	+ 86,34°			

Das Verhältnis des Endwertes zum Maximum ist nahezu 3 und nur wenig größer als das Verhältnis zum zuerst abgelesenen Werte. Eine andere Kon-

zentration c = 1,9856 gestattete unter sonst gleichbleibenden Bedingungen folgende Ablesungen:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
5 Min.	+ 3,60°	+ 90,64°	120 Min.	+ 3,30°	+ 83,08°
7 „	3,65	91,9	150 „	3,25	81,83
10 „	3,70	93,16	180 „	3,19	80,31
15 „	3,68	92,64	240 „	3,08	77,04
20 „	3,65	91,9	1 Tg.	1,98	49,85
30 „	3,60	90,64	3 „	1,25	31,47
45 „	3,53	88,88	4 „	1,25	31,47
60 „	3,45	86,86	5 „	1,25	31,47
90 „	+ 3,36°	+ 84,58°	6 „	+ 1,25°	+ 31,47°

Auch hier verhält sich die Anfangsdrehung bezw. die größte Drehung zur konstanten Enddrehung etwa wie 3 : 1, doch ist die Drehung überhaupt mit der steigenden Konzentration etwas schwächer geworden, und das Maximum schon nach 10 Minuten erreicht.

Noch deutlicher konnte ich diese Wirkung der Konzentration bei einer dritten Lösung beobachten, bei der c = 5,17 war. Nach 10 Minuten fand ich eine spez. Anfangsdrehung von 85,58°, die nach 15 Minuten mit 88,98° ein Maximum erreichte und dann ziemlich rasch nach links fiel. Nach 30 Min. war $[\alpha]$ 84,62°, nach 60 Min. nur noch 76,74°. Die Lösung färbte sich aber aus unerklärlichen Gründen etwas gelb, sodaß sich nur noch mit großer Schwierigkeit nach zwei Tagen schon ein Wert von 29,5° im roten Licht ablesen ließ. Weiter ließ sich die Lösung nicht benutzen. Jedenfalls genügten aber diese Ablesungen, um erkennen zu lassen, daß die Konzentrationsänderung in Pyridinlösung gerade die umgekehrte Wirkung hat wie in wässriger Lösung, da hierbei mit steigender Konzentration die spez. Drehung nicht unerheblich sinkt.

Die Anfangsdrehung bezw. Maxima im g. würden etwa folgende Werte annehmen:

	c = 1,28	1,9856
Anfangsdrehung:	+ 117,39°	+ 116,29°
Maximum:	122,07	119,52
Enddrehung:	+ 40,63°	+ 40,37°

Die Beobachtung der Rotationsdispersion ergab folgende Werte:

c = 1,28, 1 = 2 dm, t = 20°.

Lichtart:	r.	g.	gr.	hlb.	dbl.	v
α	+ 0,82°	1,04	1,24	1,53	1,77	+ 1,85°
$[\alpha]$	+ 32,04°	40,63	48,64	59,90	68,34	+ 72,47°

c = 1,9856 1 = 2 dm t = 20°.

α	+ 1,25°	1,61	1,91	2,35	2,70	+ 2,95°
$[\alpha]$	+ 31,47°	40,37	48,23	59,22	68,16	+ 72,07°

Der Dispersionskoeffizient ist bei Lösung 1 : 2,26, bei Lösung 2 : 2,29.

Xylose in Ameisensäure.

Während sowohl Wasser als auch Pyridin, wenn man bei letzterem Lösungsmittel von dem ersten verhältnismäßig unbedeutenden Ansteigen absieht, bei der Mutarotation eine starke deprimierende Wirkung auf das Drehungsvermögen der Xylose ausüben, verhält sich die Ameisensäure, wie fast allen Zuckern gegenüber, gerade umgekehrt, denn bei ihr begegnen wir einer ausgesprochenen Wenigerdrehung, d. h. die Anfangsdrehung ist bedeutend geringer als die Enddrehung und beträgt nur 0,6 des konstanten Endwertes. Die benutzte Ameisensäure war das reinste, im Handel erhältliche Produkt (Kahlbaum) und enthielt, wie durch Titration festgestellt wurde, 99,8% Säure. Die konz. Ameisensäure löst, im Gegensatz zur konz. Essigsäure, schon in der Kälte spielend leicht fast alle Zucker auf, sodaß die Beobachtung schon nach sehr kurzer Zeit erfolgen konnte. Die Konstanz ist bereits nach 2 Tagen erreicht.

Xylose in Ameisensäure.

Mutarotation im roten Lichte:

$l = 1$, $t = 20°$, $c = 5.48$.

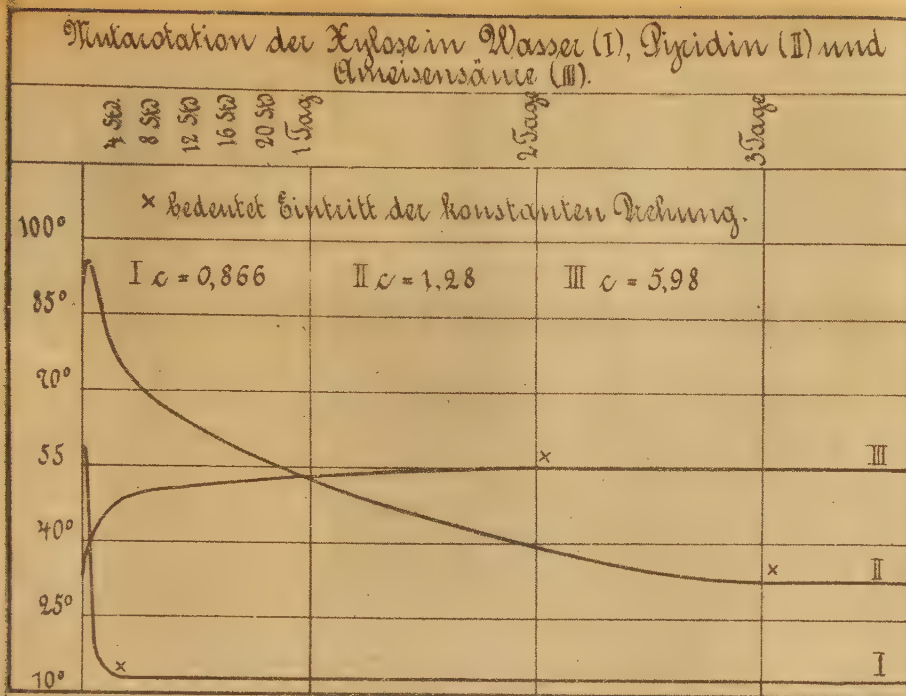
Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
4 Min.	+ 1,85°	+ 33,76°	30 Min.	+ 2,26°	+ 41,24°
5 „	1,90	34,67	40 „	2,31	42,15
6 „	1,95	35,58	60 „	2,36	43,06
7 „	1,99	36,32	90 „	2,44	44,52
8 „	2,04	37,27	180 „	2,54	46,35
9 „	2,08	37,96	1 Tg.	2,92	53,28
10 „	2,10	38,32	2 „	3,06	55,74
12 „	2,12	38,68	3 „	3,06	55,74
15 „	2,14	39,04	5 „	3,06	55,74
20 „	+ 2.19°	+ 39,95°	6 „	+ 3,06°	+ 55,74°

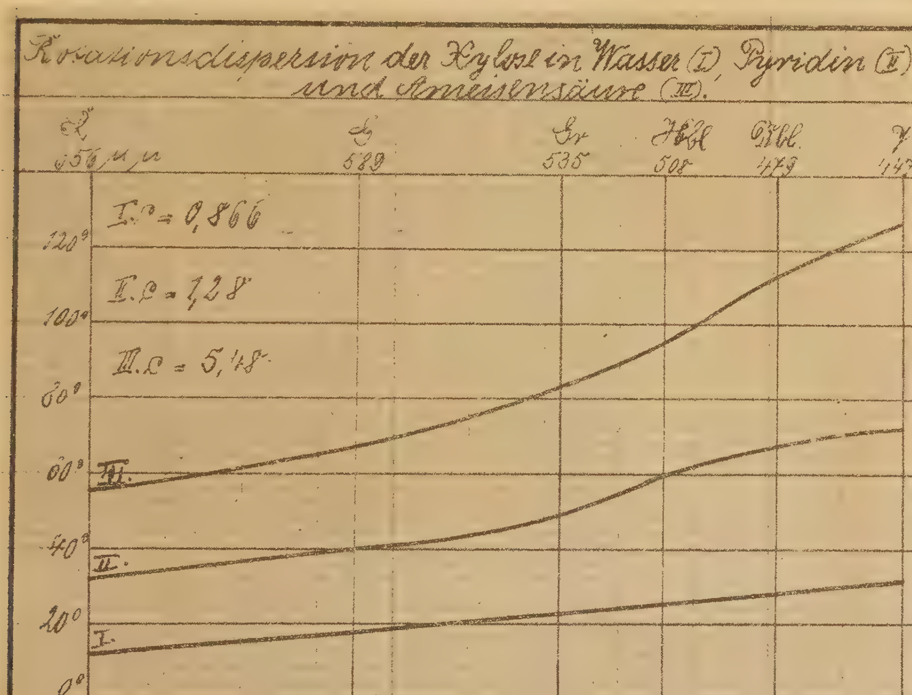
Im gelben Lichte würde die Anfangsdrehung etwa 40,34° nach 4 Min. sein.

Die Rotationsdispersion derselben Lösung ergab folgende Werte:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 3,06°	3,65	4,53	5,25	6,36	+ 6,90°
$[\alpha]$	+ 55,74°	66,60	82,66	95,80	116,15	+ 125,95°

Das Verhältnis v : r ist 2,25.


Mutarotation der Xylose in Wasser (I), Pyridin (II) und Ameisensäure (III).
4 Std.
8 Std.
12 Std.
16 Std.
20 Std.
1 Tag
2 Tage
3 Tage
× bedeutet Eintritt der konstanten Drehung.
I c = 0,866
II c = 1,28
III c = 5,98
100°
85°
70°
55
40°
25°
10°
III
II
I


Rotationsdispersion der Xylose in Wasser (I), Pyridin (II) und Ameisensäure (III).
589
535
508
479
447
I. c = 0,866
II. c = 1,28
III. c = 5,48
120°
100°
80°
60°
40°
20°
0°
III.
II.
I.

II. Rhamnose.

Die Rhamnose oder Isodulcit ist eine mit 1 Mol. H_2O kristallisierende Methylpentose von der Formel $CH_3 (CHOH)_4 CHO + H_2O$. Sie ist wegen ihres charakteristischen optischen Verhaltens sehr eingehend studiert worden, vor allem von Schnelle und Tollens,[11]) Jacobi[12]) und Parcus und Tollens[13]) sowie mehreren anderen Forschern. Die angegebenen Werte schwanken für diese von Konzentration und Temperatur fast ganz unabhängige Zuckerart zwischen $+8{,}04°$ und $+9{,}18°$ für $[\alpha]_D$. Die Rhamnose ist vor allem dadurch ausgezeichnet, daß sie unmittelbar nach der Lösung links dreht, nach etwa 8 Min. den Nullpunkt überschreitet und nunmehr rechts dreht. Für die Anfangsdrehung wird von Jacobi $[\alpha]_D = -5{,}6°$ 1 Min. nach der Lösung angegeben. Schnelle und Tollens finden bei einer 10 prozentigen Lösung nach 5½ Min. $-3{,}11°$, bei einer anderen $-4{,}5°$. Für rotes Licht wurden folgende Werte abgelesen:

$c = 6{,}948$, $t = 20°$, $l = 1$ dm.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
3 Min.	$-0{,}26°$	$-3{,}74°$	15 Min.	$+0{,}25°$	$+3{,}59°$
5 „	0,15	2,15	20 „	0,32	4,61
7 „	0,03	0,43	30 „	0,41	5,90
7½ „	0,00	0,00	45 „	0,44	6,33
8 „	$+0{,}03$	$+0{,}43$	60 „	0,47	6,77
10 „	0,11	1,58	90 „	0,49	7,05
12 „	$+0{,}18°$	$+2{,}48°$	1 Tg.	$+0{,}49°$	$+7{,}05°$

Bereits nach 7½ Min. wird im roten Licht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts gedreht. Die Zeit bis zur Konstanz der Drehung ist wenig mehr als 1 Stunde und stimmt mit den sonstigen Literaturangaben sehr gut überein. Die Anfangsdrehung im gelben Lichte würde bei dieser Lösung nach 3 Min. $-4{,}43°$ sein.

Eine zweite Versuchsreihe ergab ganz ähnliche Resultate:

$l = 1$, $c = 9{,}026$, $t = 20°$.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
5 Min.	$-0{,}25°$	$-2{,}77°$	30 Min.	$+0{,}52°$	$+5{,}75°$
7½ „	0,00	0,00	45 „	0,58	6,43
10 „	$+0{,}12$	$+1{,}33$	60 „	0,60	6,68
15 „	0,30	3,34	90 „	0,63	6,98
20 „	$+0{,}38°$	$+4{,}21°$	1 Tg.	$+0{,}63°$	$+6{,}98°$

[11]) L. A. 271, 62.
[12]) L. A. 272, 175.
[13]) L. A. 257, 160.

Auch diese Beobachtungsreihe deckt sich durchaus sowohl mit den bekannten Tatsachen als auch mit der ersten Ablesungsreihe. Die Anfangsdrehung im gelben Lichte würde bei dieser Konzentration —3,30° 5 Min. nach Lösung gewesen sein.

Für die verhältnismäßig hier sehr schwache Rotationsdispersion fand ich folgende Werte:

c = 6,948, l = 1, t = 20°.

Lichtart	r.	g.	gr.	hlb.	dbl.	v.
α	+0,49°	0,58	0,68	0,77	0,89	+ 0,99°
$[\alpha]$	+7,08°	8,37	10,27	11,11	12,84	+14,38°

c = 9,026, l = 1, t = 20°.

α	+0,63°	0,78	0,93	1,03	1,18	+ 1,30°
$[\alpha]$	+7,09°	8,67	10,34	11,45	13,15	+14,40°

Der Dispersions-Koeffizient war mit 2,03 in beiden Fällen der kleinste, der bei irgend einer Dispersionskurve wahrgenommen wurde.

Rhamnose in Pyridin.

Auch dieser Zucker ist noch nie in Pyridinlösung auf seine optisch-aktiven Eigenschaften hin untersucht worden. Es tritt hier wiederum, ähnlich wie bei der Xylose ein Maximum auf. Die Drehung ist stets negativ, weist aber, wenn man von dem Maximum absieht, eine Veränderung in demselben Sinne auf, wie es bei der wässerigen Lösung der Fall ist, d. h. die Mutarotation erfolgt von links nach rechts Doch dauert hier der Prozeß bedeutend länger als bei Wasser als Lösungsmittel, da in Pyridin die konstante Enddrehung erst nach 2—3 Tagen erreicht wird. Die beiden untersuchten Lösungen zeigten folgende Drehungsänderung:

c = 2,1472, l = 1, t = 20°.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
10 Min.	—1,05°	—33,48°	120 Min.	—1,08°	—34,33°
15 „	1,15	36,54	180 „	1,05	33,48
20 „	1,17	37,19	240 „	1,03	32,87
30 „	1,18	37,50	1 Tg.	0,90	28,59
40 „	1,16	36,89	2 „	0,86	27,33
60 „	1,13	35,91	4 „	0,82	26,05
90 „	—1,10°	—34,95°	6 „	—0,82°	—26,05°

Die Drehungsänderung erfolgt also derart, daß in der ersten halben Stunde der Winkel immer stärker nach links abgelenkt wird, um dann, nachdem dieses Minimum erreicht ist, sehr langsam, um etwa $^1/_3$ des größten Wertes zu steigen. Doch ist auch die konstante Enddrehung trotzdem noch

sehr stark negativ. Im gelben Licht berechnet sich die Anfangsdrehung $[\alpha]_D$ auf $-40{,}98°$ nach 10 Min. Das Minimum im Gelb würde $-45{,}92°$ betragen.

Eine zweite Konzentration zeigte folgende Werte:

$c = 3{,}3272, \quad l = 2, \quad t = 20°.$

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
5 Min.	$-2{,}33°$	$-35{,}02°$	60 Min.	$-2{,}45°$	$-36{,}83°$
7½ „	2,40	36,07	90 „	2,35	35,31
10 „	2,46	36,97	120 „	2,25	33,81
15 „	2,50	37,56	180 „	2,19	92,90
20 „	2,53	38,02	240 „	2,16	32,45
30 „	2,54	38,17	1 Tg.	1,77	26,60
40 „	2,52	37,87	3 „	1,68	25,25
50 „	$-2{,}49°$	$-37{,}44°$	4 „	$-1{,}68°$	$-25{,}25°$

Mit verhältnismäßig nur geringen Abweichungen, die z. T. auf die Abhängigkeit von der Konzentration zu schieben sind, zeigt sich hier das gleiche Bild, wie bei der ersten Lösung. Die Werte für gelbes Licht würden in diesem Falle sich auf $-41{,}39°$ nach 5 Min. und $-45{,}12°$ beim Minimum belaufen. Ein Teil dieser Lösung wurde bald nach dem Auflösen im Wasserbade auf etwa 50—60° erwärmt und zeigte nach dem Abkühlen, also etwa ½ Stunde nach der Lösung, die konstante Rotation.

Der anscheinend ziemlich starke Einfluß der Konzentration spricht sich viel deutlicher aus bei Betrachtung der Rotationsdispersion:

$c = 3{,}1472, \quad l = 1, \quad t = 20°.$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	$-0{,}81°$	$-1{,}04$	$-1{,}20$	$-1{,}43$	$-1{,}68$	$-1{,}80°$
$[\alpha]$	$-25{,}90°$	$-33{,}00$	$-38{,}10$	$-46{,}50$	$-53{,}40$	$-57{,}20°$

$c = 3{,}3272, \quad l = 2, \quad t = 20°.$

α	$-1{,}67°$	$-2{,}18$	$-2{,}46$	$-2{,}88$	$-3{,}44$	$-3{,}70°$
$[\alpha]$	$-25{,}11°$	$-32{,}77$	$-36{,}98$	$-43{,}19$	$-51{,}57$	$-55{,}60°$

Fast genau dieselben Werte ergab die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung. Der Dispersionskoeffizient betrug bei beiden Lösungen 2,21. Zu bemerken ist hierbei noch, daß die Dispersionskurven der Rhamnose in Wasser und Pyridin miteinander divergieren, während sie sonst stets nahezu parallel miteinander laufen.

Rhamnose in Ameisensäure.

Wie bereits bei der Xylose erwähnt ist, zeigt die Ameisensäure das Bestreben, die Mutarotation der Zucker nach der entgegengesetzten Richtung zu lenken, als es das Wasser und das in dieser Beziehung ihm konforme

Pyridin tut. Während bei diesen beiden Agentien bei der Rhamnose eine starke von links nach rechts gerichtete Tendenz sich zeigte, dreht in der ameisensauren Lösung der Zucker wohl anfänglich ebenfalls nach rechts, um aber dann über die Inaktivitätsgrenze hinaus ins Negative zu fallen, bis nach ca. 4—6 Tagen mit — 30 bezw. — 25° die Konstanz erreicht wird. Sehr deutlich kommt hierbei eine sehr starke Einwirkung der Konzentration zum Ausdruck, die sich in der Weise äußert, daß mit zunehmendem Gehalt an Rhamnose die Drehung nach rechts verschoben wird. Außerdem wird mit steigender Konzentration der Nullpunkt erst später, der Endpunkt dagegen schon eher erreicht. Bei der ersten Lösung, die eine Konzentration von etwa $c = 6$ hatte, war die negative Enddrehung etwa viermal so groß als die positive Anfangsdrehung; bei einer etwa doppelt so starken Konzentration war das Verhältnis kleiner als 2. Die beiden Beobachtungsreihen zeigen folgendes Bild:

Rhamnose in Ameisensäure, Mutarotation für rotes Licht.

$c = 6{,}331$, $l = 1$ dm, $t = 20°$.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
5 Min.	+ 0,55°	+ 8,68°	120 Min.	— 0,40°	— 6,34°
7 „	0,42	6,65	180 „	0,50	7,89
10 „	0,31	4,90	240 „	0,57	9,00
15 „	0,18	2,84	1 Tg.	1,46	23,06
20 „	0,09	1,43	2 „	1,68	26,69
25 „	0,04	0,63	4 „	1,85	29,22
30 „	0,00	0,00	5 „	1,89	29,98
35 „	— 0,05	— 0,79	6 „	1,92	30,32
45 „	0,14	2,21	7 „	— 1,92°	— 30,32°
60 „	— 0,25°	— 3,95°			

Es ist also ein zuerst sehr rascher, sich aber sehr bald verlangsamender Abfall. Die Endpunkte liegen um 39° auseinander. Die spez. Anfangsdrehung im gelben Lichte würde sich auf etwa + 10,2° nach 5 Min. belaufen. Die zweite Beobachtungsreihe ergab bei der gleichen Temperatur $c = 11{,}175$ und $l = 0{,}2$ im roten Lichte:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
3 Min.	+ 0,32°	+ 14,33°	60 Min.	— 0,05°	— 2,24°
5 „	0,28	12,53	120 „	0,10	4,47
7 „	0,24	10,74	180 „	0,13	5,84
10 „	0,19	8,50	240 „	0,16	7,18
15 „	0,14	6,25	1 Tg.	0,45	20,13
20 „	0,11	4,91	2 „	0,51	22,82
30 „	0,06	2,69	4 „	0,52	23,26
45 „	+ 0,00°	+ 0,00°	5 „	— 0,52°	— 23,26°

Hierbei liegen die Endpunkte um 37,6° auseinander. Die spez. Anfangsdrehung im gelben Lichte würde $[\alpha]_D = + 16{,}59$ sein.

Der starke Einfluß der Konzentration zeigt sich auch sehr deutlich bei der Drehung in den einzelnen Farben:

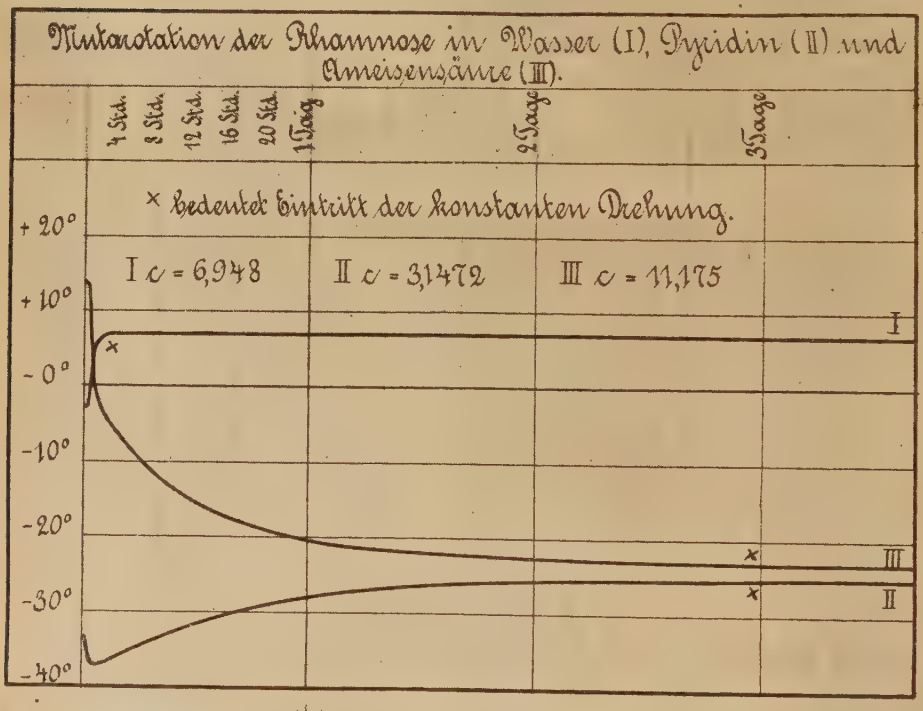
$c = 6{,}331, \quad l = 1, \quad t = 20°.$

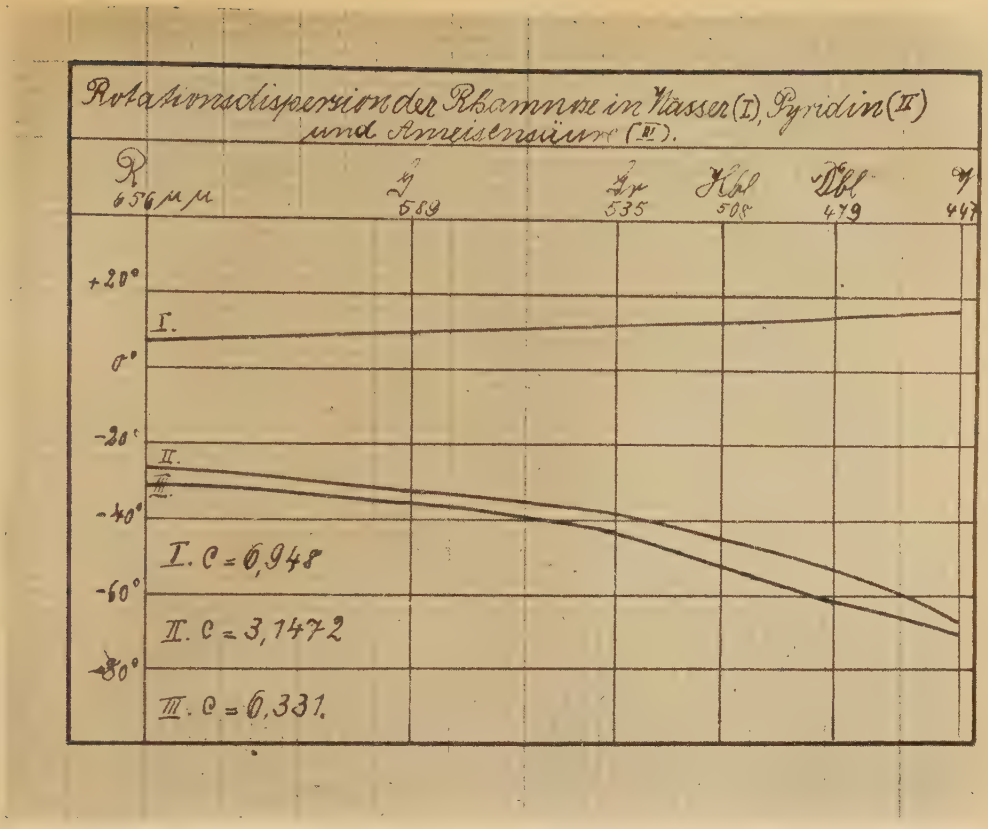
Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	— 1,91°	2,28	2,71	3,30	3,94	— 4,37°
$[\alpha]$	— 30,23°	35,76	42,85	52,15	61,91	— 59,10°

Diese Kurve geht der Kurve des gleichen Zuckers in Pyridin parallel, aber umgekehrt wie die der wässerigen Lösung. Es ist dies das einzige Mal, daß nicht alle 3 Dispersionskurven parallel verlaufen.

Die zweite Lösung, deren Konzentration 11,175 betrug, zeigte dieselbe Richtung, aber bedeutend kleinere Werte. Sie ergab im 0,2 dm-Rohr bei 20°:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	— 0,52°	0,64	0,83	0,95	1,06	— 1,12°
$[\alpha]$	— 23,32°	29,01	26,38	43,00	47,07	— 50,25,





III. Galactose.

Die optischen Eigenschaften der Galactose in wässeriger Lösung sind ebenfalls mehrfach untersucht worden und stimmen im großen ganzen, wenigstens was die konstante Enddrehung anbelangt, sowohl untereinander als auch mit den vorliegenden Ablesungen gut überein. Für die weniger von der Konzentration, aber etwas stärker von der Temperatur abhängigen spezifischen Ablenkungen wird bei 20° und c = 10 von Parcus und Tollens[14]) $[\alpha]_D$ mit 80,39° bezw. 80,27° angegeben. Meißl[15]) findet unter annähernd gleichen Bedingungen 80,49° und Rindell[16]) 80,01°. Von Lippmann[17]) gibt 81,5° an.

[14]) L. A. 257, 168.
[15]) J. f. pr. Ch. 22, 97.
[16]) Scheibler's neue Z. f. Rbz.-Ind. 470.
[17]) Ber. 17, 2239.

Weniger gut stimmen die Angaben über die Multirotation, speziell über die Größe der Anfangsdrehung. Parcus und Tollens finden in zwei fehr gut aufeinanderstimmenden Beobachtungsreichen von c = 11,081 und 10,2045 eine Anfangsablenkung von 117,23° und 117,48° bei 20° C. und 7 Min. nach Lösung. Sie berechnen daraus eine Drehung von ca. 127° für den Augenblick der Lösung und 122° für 2 Min. später. Demgegenüber stehen Koch[18]) mit Werten von 132,5°, 133,8°, 137,4°, von Lippmann[19]) mit 134,5° und Meißl[19]) mit 130° und 140°. Mit dieser letzten Angabe stimmen die bei vorliegenden Ablesungen durch Interpolation aus der Anfangsdrehung im roten Lichte berechneten Werte am besten überein. Bei einer Lösung von c = 1 und t = 20° würde sich 141° nach 4 Min. ergeben. Bei einer anderen Lösung, die schon nach 3 Minuten polarisiert werden konnte, und eine Konzentration von 5,603 hatte, konnte sogar etwa 145° aus dem zuerst für rot abgelesenen Werte berechnet werden und nach 5 Min., im gelben Lichte selbst, noch etwa 140° abgelesen werden. Im roten Licht ergaben die Ablesungen folgende Reihen:

Galactose in H_2O Mutarotation im roten Licht:

l = 1, c = 1, t = 20°.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
4 Min.	+ 1,07°	+ 107°	60 Min.	+ 0,82°	+ 82°
6 „	1,04	104	90 „	0,77	77
8 „	1,02	102	120 „	0,73	73
10 „	1,00	100	180 „	0,68	68
15 „	0,97	97	240 „	0,63	63
20 „	0,95	95	300 „	0,62	62
30 „	0,91	91	1 Tg.	0,605	60,5
45 „	+ 0,86°	+ 86°	2 „	+ 0,605°	+ 60,5°

Galactose in H_2O Mutarotation im roten Licht:

c = 5,603, l = 1, t = 20°.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
3 Min.	+ 6,11°	+ 109,05°	60 Min.	+ 4,58°	+ 81,74°
4 „	6,01	107,08	75 „	4,40	78,33
7 „	5,79	103,34	90 „	4,23	75,49
10 „	5,61	100,12	120 „	3,97	70,85
15 „	5,39	96,03	180 „	3,67	65,50
20 „	5,23	93,34	240 „	3,50	62,47
30 „	5,02	89,59	300 „	3,45	61,57
40 „	4,85	86,56	360 „	3,42	61,03
50 „	+ 4,71°	+ 84,06°	1 Tg.	3,40	60,68
			2 „	+ 3,40°	+ 60,68°

[18]) Phar Z. f. Rußland 1886.
[19]) A. a. O.

Die Anfangsdrehung ist also fast doppelt so groß wie die konstante Enddrehung, die nach etwas über 6 Stunden erreicht ist. Die Konzentration übt sehr wenig Einfluß aus, denn die beiden Beobachtungsreihen stimmen fast vollkommen miteinander überein, obwohl die 2. Lösung einen fast sechsmal so starken Zuckergehalt hatte als die erste.

Die Rotationsdispersion der Galactose in Wasser ergab als Dispersionskoeffizienten 2,49 bzw. 2,51. Bei $c = 1$, $l = 1$ und $t = 20°$ wurde als Mittel aus 6 Werten abgelesen:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 0,60°	0,80	0,98	1,17	1,31	+ 1,51°
$[\alpha]$	+ 60,50°	80,17	98,66	117,50	131,00	+ 150,66°

Eine Verdünnung auf die Hälfte zeigte im 2 dm-Rohr fast gar keine Abweichung. Die Lösung, deren Konzentration $c = 5{,}603$ war, ergab als spez. Endwerte in den einzelnen Farben bei 20° und 0,25 dm Rohrlänge:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 0,85°	1,13	1,39	1,63	1,84	+ 2,13°
$[\alpha]$	+ 60,80°	80,72	99,63	116,76	131,84	+ 152,90°

Galactose in Pyridin.

Dieser Zucker löst sich in Pyridin ziemlich schwer, vor allem in der Kälte. Es ist nicht möglich, ohne Erhöhung der Temperatur eine Konzentration herzustellen, die mehr als 0,6 g Substanz in 100 ccm Lösung enthält. Infolgedessen ist die Beobachtung der Mutarotation etwas schwierig, da die Winkel ziemlich klein sind und auch die schwachen Konzentrationen einige Zeit bis zur klaren Lösung gebrauchen. Erst nach 23 Min. konnte eine Lösung von nur 0,4052 g in 100 ccm Lösung zum erstenmale polarisiert werden, obwohl sie die ganze Zeit über im Schüttelapparate geschüttelt wurde. Bei einem anderen Versuche, wobei 0,648 g auf 100 ccm kamen, war nach 25 Min. ununterbrochenen Schüttelns in der Maschine noch nicht alles gelöst. Die vom Rückstande abfiltrierte Lösung wurde aber trotzdem polarisiert, und die Mutarotation beobachtet, um wenigstens das Verhältnis von Anfangsdrehung zu Enddrehung daraus zu ersehen. In Anbetracht dieser Feststellung ist es unerklärlich, wie Heikel[20]) schon nach 10 Minuten eine polarisierfähige Lösung von $c = 0{,}62$ erhalten haben will, und noch dazu bei 0° C. Allerdings hat er die Konzentration nur durch Verdunsten des Pyridins bestimmt und findet auch bei der Berechnung einen etwas zu kleinen Winkel, der so-

[20]) L. A. 338, 71.

gar mit den Bestimmungen im Gegensatz steht, die er an in der Siedehitze gelöster Galactose ausführte. Aber die Differenz seiner Ablesung ist nicht groß genug, um allein damit die Unterschiede in der Zeit bis zur Lösung zu erklären. Bei vorliegenden Untersuchungen ist es jedenfalls nicht gelungen, schon nach 10 Minuten eine selbst schwächere Lösung polarisierfertig darzustellen. In der Hitze löst sich der Zucker etwas leichter. Heikel stellte durch Kochen am Rückflußkühler Lösungen mit 4,6 und 4,7 % her, die beim Abkühlen auf 20 °, trotz der offenbaren Uebersättigung, nichts ausschieden. Auch ich konnte leicht 2—3prozentige Lösungen in der Siedehitze darstellen. Die Angaben von Holty[21]) sind nach seinen eigenen Worten nicht ganz zuverlässig, da das von ihm benutzte Präparat sehr wenig rein gewesen sein muß, wie sich auch in dem von ihm gefundenen Winkel in wässeriger und Pyridinlösung ausdrückt. Nach ihm gehen durch 30stündiges Schütteln bei 26° sogar 5,45 % in Lösung.

Was die Mutarotation der Galactose in Pyridin selbst anbetrifft, so ist sie hier viel größer als in wässeriger Lösung, hat aber wiederum dieselbe Richtung wie in dieser. Dabei ist der Anfangswinkel größer, die Enddrehung aber kleiner als im Wasser. Ein Maximum konnte ich nicht beobachten. Bei der Lösung, deren Konzentration nicht genau bestimmt war, wurde nach 25 Min. ein Winkel von 1,35° abgelesen, der nach 90 Min. bis auf 1,06° gefallen war und nach 3 Tagen mit 0,53° den konstanten Endpunkt erreichte. Das Verhältnis der Anfangsdrehung zur Enddrehung ist 2,55. Die andere Konzentration, bei der c = 0,4052 war, ermöglichte im 2 dm-Rohr bei 20° folgende Ablesung:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
23 Min.	+ 0,98°	+ 120,98°	180 Min.	+ 0,76°	+ 93,88°
30 „	0,91	112,34	240 „	0,74	91,31
45 „	0,86	106,17	1 Tg.	0,60	74,04
60 „	0,83	102,47	2 „	0,45	55,53
90 „	0,81	100,00	3 „	0,38	46,94
120 „	+ 0,79°	+ 97,50 °	4 „	+ 0,38°	+ 46,94°

Auch diese Lösung zeigt, wie die allerdings nur als relative Vergleichslösung zu benutzende erste Konzentration, ein Verhältnis von 2,58 von Anfangsdrehung zu Enddrehung. Für gelbes Licht würde aus vorliegender Beobachtungsreihe sich ein Winkel von 154,28° nach 23 Min. ergeben. Im Augenblick der Lösung wurde die Ablenkung im gelben Lichte wahrscheinlich über 200° sein. Nach Heikel, der ebenfalls die Multirotation beobachtet hat, ist die Drehung schon bei seiner ersten Ablesung nach 10 Min. auf 139° gesunken.

[21]) J. of Physical Chemistry IX, 764.

Sein Endwert beträgt (α) D = 55,6°, für den Augenblick der Lösung rechnet er 170° aus. Bei ihm ist gleichfalls schon 10 Min. nach Lösung das Verhältnis von Anfangsdrehung zu Enddrehung 2,5. Außerdem wird nach seinen Beobachtungen der Endwert schon nach 16 Std. erreicht, während bei den obenerwähnten Ablesungen erst nach 2—3 Tagen die Konstanz sich einstellte. Dieser Zeitpunkt scheint auch der richtigere zu sein, weil er bei zwei verschiedenen Lösungen zu gleichen Werten gefunden wurde. Dagegen weist er auf eine andere interessante Erscheinung hin, die vom Verfasser übersehen wurde und deren Nachprüfung er sich versagen mußte, da er bei Kennenlernen der Heikel'schen Arbeit den experimentellen Teil seiner Untersuchungen bereits abgeschlossen hatte. Heikel findet nämlich, daß in der Siedehitze gelöste und rasch abgekühlte Galactose anfänglich eine geringere Drehung aufweist, als ihr spezifisch zukommt und daß sie langsam ansteigend erst nach 16 Std. die konstante Enddrehung erreicht. Er liest dann für den konstanten Endwert $[\alpha]_D$ zu 59,26° ab und berechnet eine Drehung von etwa 31° für den Anfangszustand. Es ist hierbei, d. h. bei Galactose in Pyridinlösung, sowohl die Erscheinung der Multi- wie auch der Semirotation vorhanden, je nachdem der Zucker in der Kälte oder Siedehitze gelöst ist, und man kann sich diese Vorgänge mit Heikel dadurch erklären, daß man annimmt, daß im ersten Falle die labile α-Modifikation mit etwa 170° spez. Drehung, im zweiten Falle — also beim Erhitzen — die ebenso instabile γ-Modifikation mit etwa 30° spez. Drehung sich in der Lösung bildet und diese beiden Modifikationen nach einiger Zeit in die stabile Form der β-Galactose übergehen, deren spez. Drehung $[\alpha]_D$ etwa 60° ist. Auf diese Erscheinung wird weiter unten, bei der Glucose, noch genauer eingegangen.

Bei der Rotationsdispersion der Galactose in Pyridin ist zu bemerken, daß die Ablenkung in allen Farben nur etwa $^3/_4$ der Ablenkung in wässriger Lösung beträgt. Der Dispersionskoeffizient ist mit 2,45 fast ebenso groß wie beim Wasser. Von der Konzentration ist die spez. Drehungen wenig oder gar nicht abhängig. Die 3 untersuchten Lösungen unterschieden sich nur sehr wenig von einander, allerdings waren auch die Konzentrationen nur sehr wenig abweichend von einander. Die Durchschnittswerte aus je 6 Ablesungen ergaben:

bei c = 1, l = 1, t = 20°.

Lichtart	r.	g.	gr.	hlb.	dbl.	v.
α	+ 0,46°	0,59	0,76	0,85	0,98	+ 1,15°
$[\alpha]$	+ 46,50°	59,83	76,66	85,33	98,66	+ 115,33°

Eine Verdünnung auf die Hälfte zeigte auch in Pyridinlösung die absolut

gleiche Ablenkung. Die Lösung endlich, die schon bei der Multirotation benutzt worden war, ergab bei

$l = 2$, $c = 0{,}4052°$, $t = 20°$.

Lichtart	r.	g.	gr.	hlb.	dbl.	v.
α	+ 0,37°	0,48	0,60	0,68	0,79	+ 0,92°
$[\alpha]$	+ 46,73°	59,64	75,05	84,67	98,14	+ 114,76°

Es ist also eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den beiden Konzentrationen vorhanden. Auch mit dem von Heikel angegebenen Werte stimmt die Ablenkung, die ich für gelbes Licht finde, gut überein. Den Wert + 68,49° für $[\alpha]_D$, den Holty bei einer Konzentration von 5,45 angibt, erwähne ich nur der Vollständigkeit halber, da er keinen Anspruch auf Richtigkeit erheben kann. Mit was für einem unreinen Material er gearbeitet haben muß, erhellt sich schon daraus, daß er für die gleiche Konzentration im Wasser nur einen Winkel von 65,06° statt 80,7° für $[\alpha]_D$ findet.

Galactose in Ameisensäure.

Auch in der Ameisensäure löst sich die Galactose nicht leicht, wenngleich Lösungen von etwa c = 3 schon nach 5 Minuten polarisiert werden könnten, dauerte es bei einer Konzentration von etwa 10 doch etwa 40 Min., bis nach ununterbrochenem Schütteln in der Maschine sich alles klar gelöst hatte. Der Verlauf der in ameisensaurer Lösung ebenfalls vorhandenen Mutarotation ist wiederum der Richtung nach entgegengesetzt zu dem Verlaufe der Multirotation in wässriger und Pyridinlösung. Der konstante Endwert, der gleichfalls erst nach etwa 3 Tagen erreicht wird, ist mehr als doppelt so groß wie in Pyridinlösung und etwa $^3/_5$ mal so groß wie im Wasser. Die Konzentration scheint wenig Einfluß auszuüben, denn die Ablenkungen stimmen vor allem im roten Licht sehr gut überein. Dagegen ergab die Beobachtung der ersten Werte eine große Verschiedenheit, da bei der Lösung, deren Konzentration etwa 3 war, schon nach 5 Minuten dieselbe Drehung, erreicht war, wie bei der etwa dreimal so starken erst nach 40 Minuten. Allmählich verschwanden aber die Differenzen.

Galactose in Ameisensäure. — Mutarotation im roten Licht.

$c = 9{,}735$, $l = 0{,}2$ dm, $t = 20°$.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
40 Min.	+ 1,38°	+ 70,87°	150 Min.	+ 1,62°	+ 83,20°
45 „	1,42	72,93	180 „	1,64	84,23
50 „	1,45	74,47	240 „	1,67	85,77
60 „	1,49	76,53	1 Tg.	1,94	99,64
75 „	1,53	78,61	2 „	1,97	101,16
90 „	1,56	80,14	3 „	1,98	101,69
120 „	+ 1,60°	+ 82,18°	4 „	+ 1,98°	+ 101,69°

Eine verdünntere Lösung gestattete nachstehende Beobachtung:

Mutarotation im roten Licht.

$l = 1$, $c = 2{,}958$, $t = 20°$.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
5 Min.	+ 2,10°	+ 70,98°	120 Min.	+ 2,48°	+ 83,85°
8 „	2,13	72,01	150 „	2,52	85,2
10 „	2,15	72,68	180 „	2,56	86,45
15 „	2,19	74,03	240 „	2,63	88,92
20 „	2,23	75,38	1 Tg.	2,91	88,38
25 „	2,27	76,73	2 „	2,95	99,75
30 „	2,30	77,75	3 „	2,98	100,76
40 „	2,33	78,78	5 „	3,00	101,42
60 „	2,38	80,46	6 „	+ 3,00°	+ 101,42°
90 „	+ 2,44°	+ 82,48°			

Für gelbes Licht würde bei dieser Lösung $[\alpha]_D$ 5 Minuten nach Lösung + 89,11° groß sein. Die erste Lösung würde einen annähernd gleich großen Winkel in der gleichen Lichtart erst nach 40 Minuten aufweisen. Das Verhältnis von Anfangsdrehung zu Enddrehung ist in beiden Fällen ungefähr 0,7.

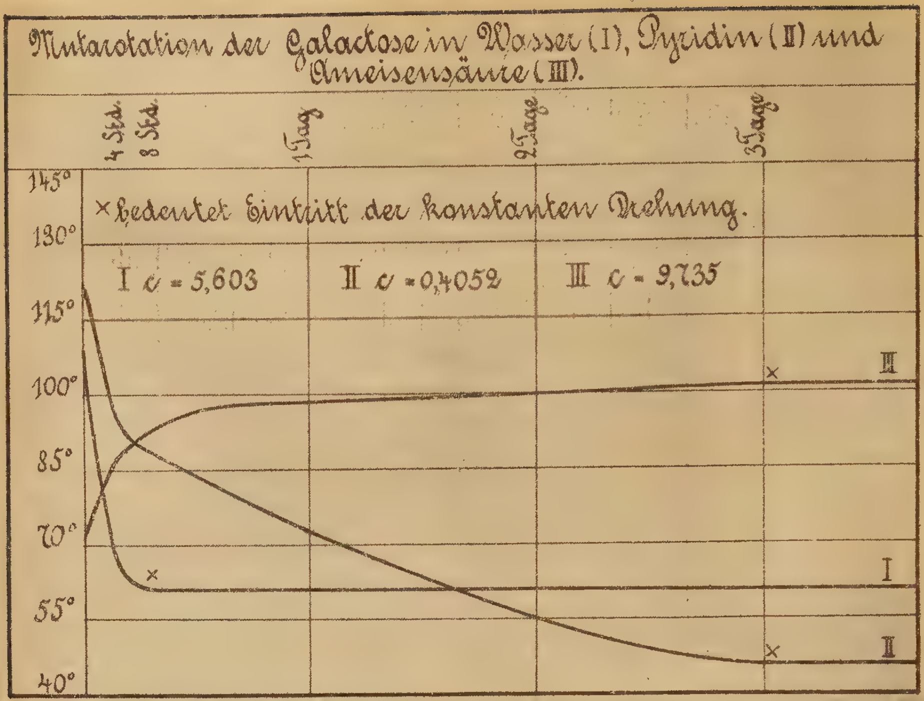
Die Kurve der Rotationsdispersion der Galactose in ameisensaurer Lösung ist den Kurven desselben Zuckers in Wasser und Pyridin durchaus parallel und weist mit 2,47 fast den gleichen Dispersionskoeffizienten auf. In den einzelnen Farben, vor allem im hbl. und dbl. sind wohl einige Schwankungen, die bei solch großen Winkeln in diesen lichtschwachen Farben kaum vermieden werden können, doch stimmen im übrigen die Konzentrationen sehr gut überein. Bei $c = 9{,}735$, $l = 0{,}2$ dm und $t = 20°$ ergab sich als Mittel aus je 6 Ablesungen:

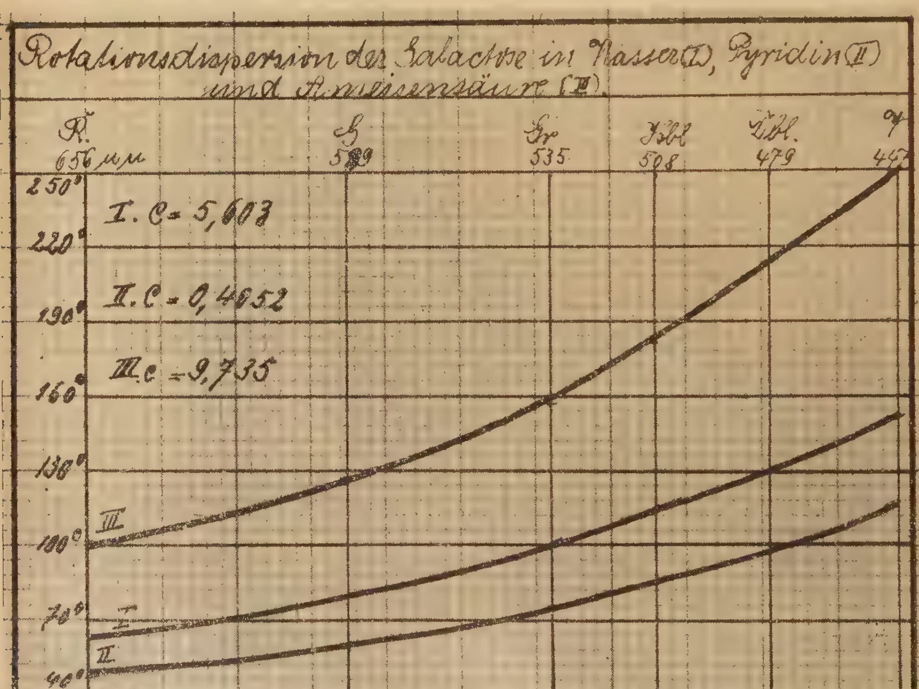
Lichtart:	r.	g.	gr.	hlb.	dbl.	v.
α	+ 1,98°	2,48	3,06	3,55	4,20	+ 4,85°
$[\alpha]$	+ 101,69°	127,35	157,25	182,30	215,70	+ 250,52°

Die zweite Lösung ergab bei $c = 2{,}981$, $l = 1$, $t = 20°$:

α	+ 3,00°	3,76	4,68	5,20	6,54	+ 7,42°
$[\alpha]$	+ 101,42	127,30	155,30	175,80	221,10	+ 250,80°

Eine Verdünnung auf die Hälfte zeigte fast die gleiche Ablenkung in den einzelnen Farben.


Mutarotation der Galactose in Wasser (I), Pyridin (II) und Ameisensäure (III).
4 Std.
8 Std.
1 Tag
2 Tage
3 Tage
145°
130°
115°
100°
85°
70°
55°
40°
× bedeutet Eintritt der konstanten Drehung.
I c = 5,603
II c = 0,4052
III c = 9,735
III
I
II


Rotationsdispersion der Galactose in Wasser (I), Pyridin (II) und Ameisensäure (III).
656 μμ
535
508
479
250°
220°
190°
160°
130°
100°
70°
40°
I. C = 5,603
II. C = 0,4052
III. c = 9,735
III
I
II

IV. Glucose.

Wie im Vorwort und bei der Galactose erwähnt ist, sollte hier bei der Glucose des näheren auf die Erscheinungen eingegangen werden, die man nicht ganz folgerichtig unter dem Namen Multirotation zusammenfaßt. Viel richtiger ist die Bezeichnung Mutarotation, da diese auch die anfängliche Wenigerdrehung in sich einschließt. Die Glucose ist die klassische Substanz, an der 1848 Dubrunfaut[22]) zum ersten Male beobachtet, daß die Drehung einer bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten wässrigen Lösung sich allmählich vermindert, bis sie nach einer bestimmten Zeit einen festen Wert erreicht hat. Da hierbei das Verhältnis der anfänglichen Drehung zur Enddrehung 2 zu 1 war, legte man dieser Erscheinung den Namen Birotation bei. Als bald darauf durch Erdmann, Emil Fischer und Tollens auch noch bei vielen anderen Zuckern ähnliche Vorgänge bei der Lösung beobachtet wurden, und die Verhältniszahlen teils größer, teils kleiner als 2 zu 1 waren, bezeichnete man diese Erscheinung, nach einem Vorschlage von Wheeler und Tollens[23]), mit dem Namen Multirotation. 1880 beobachtete weiterhin Schmöger[24]) und Erdmann[24]) fast gleichzeitig, daß entwässerter Milchzucker, der in seiner Hydratform beim Lösen in H_2O einfache Multirotation zeigt, nunmehr beim Lösen in Wasser zuerst eine kleinere Drehung aufweist und erst allmählich in die stärker drehende Form übergeht. Ebenfalls eine Zunahme der Drehung fand Meißl[25]) bei der Maltose. Der anfänglich für diese Erscheinung gebrauchte Name Halbrotation wurde durch Parcus und Tollens durch den Ausdruck Wenigerdrehung ersetzt. Heute faßt man beide Arten der Drehungsänderung gewöhnlich unter dem Namen Mutarotation zusammen. Von weittragender Bedeutung war sodann die 1895 von Tanret[26]) gemachte Entdeckung, daß verschiedene Zuckerarten beide Arten der Drehungsänderung aufweisen, daß also außer der höher drehenden Modifikation α und der konstanten Form β, in welche α beim Lösen allmählich übergeht, auch noch eine dritte Modifikation γ existiert, die eine geringere Drehung hat als β, und beim Lösen allmählich in diese übergeht. Derartige 3 Modifikationen sind beim Milchzucker, bei der d-Glucose und d-Galactose beobachtet und dargestellt worden.

---

[22]) C. r. 23, 42.
[23]) L. A. 254, 312.
[24]) Ber. 13, 1915 und 21, 80.
[25]) J. pr. Ch. 25, 122.
[26]) C. r. 120, 1060.

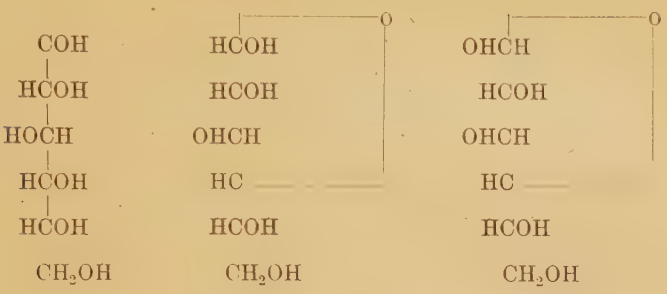
Selbstverständlich sind diese Erscheinungen, die viel komplizierter sind, als sie auf den ersten Blick erscheinen, von den verschiedensten Forschern zu erklären versucht worden, ohne aber, daß bis jetzt eine wirklich gute alle in Betracht kommende Beobachtungen deckende Erklärung gefunden worden wäre. Es sind dabei, wenn man alle Erklärungen zusammenzufassen sucht, zwei getrennte Lager zu unterscheiden. Die einen, zu denen vor allem Landolt, Pribram und Hammerschmidt gehören, sehen in der Erscheinung der Multirotation einen rein physikalischen Vorgang. Sie meinen, daß in den frisch dargestellten, multirotierenden Zuckerlösungen Molekülaggregate sozusagen Kristallmoleküle von aktivem Bau bestehen, welche allmählich in einfache Moleküle, denen die niedere Drehung zukommt, zerfallen. Vor allem Hammerschmidt[27]) tritt für diese Erklärung sehr ein, die aber vor allem dadurch hinfällig wird, daß Arrhenius kryoskopisch nachgewiesen hat, daß auch schon in der frisch bereiteten, stärker rotierenden Zuckerlösung die Glucose dasselbe der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprechende Molekulargewicht besitzt, wie in der konstanten, niedrig drehenden Lösung.

Ebenso ist die Erdmann'sche[28]) Theorie, welche die Fähigkeit, Mutarotation zu zeigen, davon abhängig macht, daß zu Anfang in der Lösung die kristallisierte Modifikation vorhanden ist, die in die konstante amorphe Form übergeht, nur einseitig auf die Multirotation zugeschnitten, während sie die bei demselben Zucker auftretende Wenigerdrehung vollkommen unberücksichtigt läßt. Begründet worden war diese Ansicht dadurch, daß die beim Schmelzen von Traubenzucker erhaltene amorphe Spielart des Zuckers sofort die konstante Drehung zeigte.

Viel mehr Wahrscheinlichkeit als diese physikalischen Theorien hat eine andere Erklärung, die heute fast allgemein anerkannt ist und welche die Mutarotation im Zusammenhang bringt mit der Existenz zweier bezw. dreier stereoisomerer Formen der betreffenden Zuckerart. Diese Erklärung, die vor allem von van't Hoff, Lobry de Bruyn E. O. v. Lippmann und mehreren anderen Forschern für die richtige gehalten wird, findet vor allem darin eine wichtige Stütze, daß die verschiedenen Modefikationen der Glucose sowie anderer Zuckerarten in kristallisiertem Zustande zu erhalten und nachzuweisen, daß ihnen je nach der Modefikation ein verschiedener konstanter Drehungswert zukommt, gelungen ist. In der Lösung gehen allerdings, wie schon Tanret gezeigt hat, alle Modifikationen in eine konstante über. Die verschiedenen stereoisomeren Formen der Glucose werden gebildet durch die beiden möglichen äthylenoxydartigen oder Laktonformen und die gewöhn-

[27]) Z. d. Ver. f. Rbz.-Ind. 40, 954.
[28]) J. pr. Ch. 1855, 672.

liche Aldehydform. Die Konstitutionsformeln dieser drei Modefikationen würden folgendes Aussehen haben:



Diese stereoisomere Verschiedenheit halten auch Behrend und Roth[29]) für die Grundlage der Mutarotation. Sie haben auch in Pyridinlösung, beide Formen der Mutarotation an der Glucose beobachtet, und es ist ihnen gelungen, zwei verschiedene Pentacetate durch Acetylierung der Pyridinlösung mit Essigsäureanhydrid — je nach den Versuchsbedingungen — zu erhalten, das α und β- Pentacetat, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Sie nehmen übrigens infolge der Tatsache, daß sie sowohl aus der konstant rotierenden als wie auch aus der anfangs weniger drehenden Form der Glukose stets dasselbe Pentacetat erhalten haben, an, daß nur zwei Modifikationen existieren, von denen ihre α-Form der α-Glucose Tanrets entspricht, während die von ihnen mit β bezeichnete Modifikation identisch mit der γ-Form Tanrets ist, dessen β-Modifikation sie für ein Gemisch von α- und γ-Glucose halten. Dagegen erhält Heikel[30]) bei der Acetylierung der Galactose in Pyridinlösung mindestens 3 je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Pentacetate der Galactose von ganz verschiedenen physikalischen Eigenschaften.

Neben diesen physikalischen und stereochemischen Erklärungen der Mutarotation, von denen vor allem die letztere durch die Arbeiten Tanrets sowie Behrends und seiner Mitarbeiter schon mehr als eine Hypothese genannt zu werden verdient, wird von anderen Forschern die Drehungsänderung auf rein chemischem Wege zu deuten versucht. Schon Hammerschmidt[30]) meint, daß die durch Erhitzung oder Verdünnung der Lösung herbeigeführten Drehungsänderungen auf chemischen Vorgängen beruhten, so vor allem auf Hydrat- und Anhydridbildung Einen ähnlichen Standpunkt nimmt Emil Fischer ein,[31]) der die Birotation der Glukose darauf zurück-

[29]) L. A. 331, 360, 353, 106.
[30]) A. a. O.
[31]) Ber. 23, 2626.

führte, daß sich zuerst wasserfreier Traubenzucker von der Form $C_6 H_{12} O_6$ im Wasser löst und allmählich, unter Aufnahme eines Mol. H_2O, in den 7 wertigen Alkohol $C_6 H_{14} O_7$ übergeht; und mit der vollendeten Bildung dieses Hydrates die konstante geringe Drehung erreicht wird. Gerade umgekehrt glaubt Tollens,[32]) daß das Anhydrid im Augenblicke der Lösung vollständig in das hochdrehende Hydrat übergeführt wird und dieses wieder langsam entwässert wird, bis schließlich wieder das Anhydrid in Lösung ist. Dadurch kann er auch die Drehungsänderung bei Lösung des Hydrates erklären, für die Emil Fischers Theorie nicht ausreicht. Brown und Pickering[33]) sind ebenfalls Anhänger der Hydrattheorie und glauben an eine Umwandlung der Aldehydgruppe $C\langle{}^{H}_{O}$ in eine Form $C\langle{}^{H}_{(OH)_2}$. Da die Erscheinung der Multiroatation auch in absolut wasserfreiem Alkohol gefunden wurde, so nimmt Raymann[34]) die Bildung von Alkoholaten an. Jacobi[35]) meint, daß sich lockere Verbindungen zwischen gelöstem Körper und Lösungsmittel bilden. Gegen die Hydrattheorie wendet sich vor allem neuerdings Behrend, der durch die Versuche mit absolut wasserfreiem Pyridin an wasserfreier Glukose, wo er ebenfalls Multirotation findet, zu der Annahme kommt, daß eine Hydratisierung nach der für bimolekulare Reaktionen gültigen Gleichung zweiten Ranges hätte verlaufen müssen, was aber nicht der Fall ist.[36]) Die Bildung von Verbindungen zwischen Zucker und Pyridin hält er für unwahrscheinlich. Doch scheint er nach einer neueren Arbeit[37]) diese Ansicht verlassen zu haben, da er das Bestehen einer Verbindung von Glucose mit Kristallpyridin für erwiesen hält.

Nach den Beobachtungen, die im Verlaufe der vorliegenden Arbeit in bezug auf die Mutarotation gemacht worden, handelt es sich hierbei sowohl um stereochemische als auch um sehr komplizierte chemische Prozesse. Gegen die durch das Experiment bestätigte Theorie von dem Uebergang der verschiedenen stereoisomeren Modifikationen ineinander und der dadurch entstandenen Drehungsänderung läßt sich nichts anführen, und diese Verhältnisse spielen sicherlich auch eine große Rolle bei den einzelnen Phasen der Mutarotation. Aber sie erklären bei weitem nicht alle Erscheinungen, die hierbei in Frage kommen. Vor allem ist dadurch keine ausreichende Begründung dafür gegeben, daß einzelne Mutarotationskurven ein Maximum bezw. Minimum aufweisen. Des Ferneren zeigte sich, daß bei der Lösung

[32]) Ber. 26, 1799.
[33]) Chem. Centrbl. 976, 169.
[34]) Ber. 26, 2051.
[35]) L. A. 272, 170.
[36]) L. A. 338, 105.
[37]) L. A. 377, 220.

von Rohrzucker und Raffinose in wasserfreier Ameisensäure ebenfalls Mutarotationserscheinungen auftraten, während diese weder in wässeriger noch in Pyridinlösung beobachtet werden konnten. Hier liegt offenbar eine Einwirkung des Lösungsmittels auf die gelöste Substanz vor, und daß diese nur chemischer Natur sein kann, unterliegt wohl keinem Zweifel. Aus diesen, noch durch das Verhalten von Aepfelsäure und Weinsäure in ameisensaurer Lösung gestützten Tatsachen ergibt sich mit zwingender Notwendigkeit der Schluß, daß die Mutarotation nicht nur eine stereochemische oder gar physikalische Eigenschaft des aktiven Körpers ist, sondern auch in sehr hohem Maße von dem verwendeten Lösungsmittel abhängt. In welcher Weise die beiden Körper miteinander in Reaktion treten, ist in den meisten Fällen noch unbekannt. Wahrscheinlich bilden sich in wässriger und Pyridinlösung sehr labile Additionsprodukte, bei der Ameisensäure Substitutionsprodukte der beiden Komponenten, die als chemische Individuen nicht bekannt sind, sondern nur in Lösung bestehen und bei dem Versuche, sie in freiem Zustande zu erhalten, zerfallen. Sie sind häufig von der Konzentration abhängig, d. h. das Mengenverhältnis der beiden Agentien ist von großem Einfluß, ebenso auch die Temperatur. Eine bestimmte Zeit nach dem Aufeinanderwirken der beiden Komponenten bildet sich ein Gleichgewichtszustand heraus, der sich freiwillig nicht mehr ändert, aber durch äußere Einflüsse, z. B. durch Zugeben von ganz minimalen Mengen Ammoniak, bedeutend verschoben werden kann. Innerhalb dieser Annahmen lassen sich sämtlich bisher beobachtete Erscheinungen der Mutarotation erklären.

Mutarotation der Glucose in H_2O.

Da die Glucose derjenige Körper ist, bei dem die Multirotation zuerst beobachtet wurde, sind naturgemäß gerade bei ihm diese Erscheinungen besonders eingehend studiert worden. Dubrunfaut,[38]) der Entdecker dieser Eigentümlichkeit, fand die anfängliche Drehung zu $+100{,}40°$. Die von anderen Forschern angegebenen Werte zeigen fast alle ebenso eine etwa doppelt so große Anfangsdrehung, wie sie schon der französische Forscher gefunden, und da die Ablenkung von Konzentration und Temperatur nur sehr wenig abhängt, unterscheiden sich die Angaben nur je nach der Zeit der ersten Ablesung. Genauere Bestimmungen führten vor allem Parcus und Tollens[39]) aus, die bei einer Konzentration $c = 9{,}097$ bei 20° C. nach $5\frac{1}{2}$ Min. $[\alpha]_D$ zu $105{,}16°$ fanden. Eine andere Lösung, die eine Konzentration von $c = 5{,}5255$ hatte, zeigte bei der gleichen Temperatur 7 Minuten nach der Auflösung eine spezifische Drehung im gelben Lichte von $[\alpha]_D = 104{,}26°$.

[38]) C. r. 23, 38; 42, 228.
[39]) L. A. 257, 164.

Urech[40]) findet die Anfangsdrehung zu 110,58°. Diesem Wert entspricht fast vollkommen der bei vorliegenden Untersuchungen abgelesene Winkel, der sich aber auch von den übrigen Literaturangaben nur sehr wenig unterscheidet.

Im roten Licht ergab eine Viertelnormallösung (c = 4,5) bei 20° C. und 1 dm Rohrlänge:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
5 Min.	+ 3,98°	+ 88,44°	90 Min.	+ 2,58°	+ 57,33°
10 „	3,78	84,00	120 „	2,27	50,44
15 „	3,63	80,66	180 „	2,10	46,66
20 „	3,49	57,55	240 „	1,99	44,22
30 „	3,30	73,33	360 „	1,89	42,01
45 „	3,09	68,66	1 Tg.	1,88	41,77
60 „	+ 2,90°	+ 64,46°	2 „	+ 1,88°	+ 41,77°

Das Verhältnis von Anfang- zu Enddrehung ist ziemlich genau, 2,12 und entspricht vollkommen den von Hammerschmidt[41]) für diesen Zucker berechneten Werten von 2,17 und 2,09. Für gelbes Licht ergibt sich ein Winkel von + 111,04° nach 5 Minuten, durch Berechnung aus der Anfangsdrehung im rot gefunden. Die Drehung ist nach etwa 6 Stunden konstant geworden. Dieselbe Zeit finden auch Parcus und Tollens.

Fast die ganz gleichen Werte ergab eine $^1/_8$ Normallösung (c = 2,25), für die im roten Licht bei 20° und 1 dm Rohrlänge abgelesen wurde:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
4 Min.	+ 1,99°	+ 88,55°	60 Min.	+ 1,43°	+ 63,55°
6 „	1,96	87,11	75 „	1,35	60.00
8 „	1,93	85,67	90 „	1,28	56,88
10 „	1,90	84,22	120 „	1,14	50,66
15 „	1,83	81,60	150 „	1,09	48,40
20 „	1,76	78,22	180 „	1,04	46,22
30 „	1,64	72,88	1 Tg.	0,93	41,44
40 „	1,55	68,89	2 „	+ 0,93°	+ 41,44°
50 „	+ 1,49°	+ 66,22°			

Das Verhältnis von Anfangsdrehung zur konstanten Ablenkung ist 2,13. Die Anfangsdrehung im gelben Lichte ist ebenfalls etwa 111°. Auch hier scheint die Konstanz nach etwa 6 Stunden erreicht zu sein.

Die Bestimmung der Rotationsdispersion wurde beim Traubenzucker an je zwei $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{16}$ und $^1/_{32}$ Normallösungen durchgeführt. Die in folgender Tabelle angegebenen spez. Werte stellen die Durchschnitte von je 6 Einzelablesungen dar. Es ergibt sich daraus, daß die Konzentration nur einen ganz unbedeutenden Einfluß auf die Größe der Ablenkung ausübt, die mit steigen-

[40]) Ber. 17, 1548.

[41]) Z. d. Ver. f. Rbz.-Ind. 40, 339.

dem Gehalt etwas wächst. Der Dispersionskoeffizient ist für all diese Konzentrationen 2,3—2,31. In der Literatur findet sich eine Angabe über die Drehung in einigen anderen Farben als gelb bei Hoppe-Seyler,[42]) die aber nicht vergleichbar sind mit den hier angegebenen Resultaten, weil die Farben nicht ganz genau die gleichen sind. Für rot findet er 42,45°, für die grüne E-Linie 67,90° und die blaue F-Linie 81,30°.

	Farbe:	Rot	Gelb	Grün	Hbl.	Dbl.	Violett
$^1/_4$ n	Lös. I	41,82	52,66	65,09	73,55	83,88	96,94
	Lös. II	41,97	52,86	65,60	73,66	83,88	96,80
	Mittel	41,89	52,76	65,35	73,61	83,88	96,62
$^1/_8$ n	Lös. I	41,77	52,76	65,11	73,33	83,46	96,12
	Lös. II	41,71	52,55	64,96	73,33	83,50	96,25
	Mittel	41,74	52,65	65,02	73,33	83,48	96,18
$^1/_{16}$ n	Lös. I	41,62	52,76	64,96	73,04	83,16	96,22
	Lös. II	41,49	52,60	65,00	73,18	83,24	96,06
	D.	41,56	52,61	64,98	73,11	83.20	96,14
$^1/_{32}$ n	Lös. I	41,44	52,44	64,86	73,18	83,20	95,82
	Lös. II	41,49	52,6	64,92	72,88	82,90	95,76
	Mittel	41,47	52,52	64,90	73,03	83,05	95,79

Glucose in Pyridin.

Im Gegensatz zur Galactose löst sich die Glucose verhältnismäßig leicht in Pyridin, auch in der Kälte kann man ohne besondere Mühe ca. 5 % Lösungen darstellen. Nach Holty[43]) kann Pyridin bei 26° C. durch Schütteln 7,62 % aufnehmen. In der Kälte ist dann diese Lösung gesättigt. In der Hitze hat Pyridin ein noch viel größeres Lösungsvermögen für Traubenzucker, doch ist die Angabe Holtys, daß sich die erhitzte Lösung dunkel färbt, nicht zutreffend, da diese Erscheinung weder bei vorliegenden Untersuchungen beobachtet wurde, noch Behrend, der ebenfalls Traubenzucker in heißem Pyridin gelöst hat, sie bemerken konnte. Die Mutarotation hat Holty nicht beobachtet, dagegen beschäftigen sich Behrend und Roth ausführlich mit ihrer Bestimmung und kommen zu folgenden Werten:

3 Std. nach Lösung $[\alpha]_D$ = + 127,87°
24 „ „ „ $[\alpha]_D$ const. = + 71,17°

Bei einer anderen Konzentration ergibt sich möglichst gleich nach Lösung:

$]\alpha]_D$ = + 138,88°
nach 24 Std. $[\alpha]_D$ const. + 70,89°

[42]) Z. f. anal. Chem. 1866, 412.
[43]) J. of ph. Ch. 9, 767.

Die Uebereinstimmung dieser Winkel mit der großen Anzahl von Ablesungen, die in vorliegender Arbeit ausgeführt wurden, ist sehr gut. Die weitaus größte Anzahl der Lösungen, die vom Verfasser untersucht worden sind, ergibt für $[\alpha]_D$ den konstanten Wert von 75°, der je nach der Konzentration kleinen Schwankungen ausgesetzt ist. Fast den gleichen Winkel, nämlich 75,62°, findet Holty. Für die Anfangsdrehung im gelben Lichte zeigte sich die Ablenkung nach 10 Min. fast genau doppelt so groß wie bei der Konstanz, nämlich ungefähr 150°. Der Verlauf der Multirotation geht viel langsamer vor sich als in wässriger Lösung und erst nach 4—5 Tagen ist die Konstanz erreicht, während Behrend schon nach 24 Stunden den niedrigsten Stand der Drehung erreicht haben will. Gegenüber der Drehung im Wasser ist in Pyridinlösung die Ablenkung, und zwar in allen Farben, um etwa die Hälfte höher. Die Untersuchung der Mutarotation im roten Lichte führte zu folgender Reihe:

Glucose in Pyrindin. — Mutarotation im roten Licht.

c = 1,843, l = 1, t = 20°.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
10 Min.	+ 2,22°	+ 120,45°	1 Tg.	+ 1,52°	+ 82,47°
12 „	2,18	118,28	2 „	1,32	71,62
15 „	2,13	115,57	3 „	1,13	61,31
20 „	2,07	112,32	4 „	1,10	59,97
30 „	1,98	107,43	6 „	1,09	59,69
60 „	1,87	101,46	7 „	+ 1,09 ⁰	+ 59,69°
90 „	+ 1,81°	+ 98,21°			

Für diese Konzentration ergibt sich die Anfangsdrehung im gelben Licht nach 10 Min. zu + 149,6°. Das Verhältnis von Anfangsdrehung zu Enddrehung ist 2,02.

Daneben wurde ausnahmsweise bei zwei Lösungen von Glukose in Pyridin der Verlauf der Mutarotation im gelben Licht verfolgt, um die Angaben Behrends nachzuprüfen. Die Untersuchung geschah in beiden Fällen an $^1/_{32}$ Normallösungen im 2 dm-Rohr bei 20° C., und die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Uebereinstimmung. Insbesondere ergeben sie das gleiche Verhältnis zwischen Anfangsdrehung und Endrotation und die Bestätigung dafür, daß erst nach 5 Tagen die Drehung konstant geworden ist. Sogar unter den einzelnen Zeitablesungen sind nur wenig Verschiedenheiten zu beobachten, und diese liegen nie außerhalb der Ablesungsfehler. Infolgedessen ist anzunehmen, daß die Multirotation der Glucose wirklich in der hier beobachteten Weise verläuft, und nicht schon nach 24 Stunden ihr Ende erreicht hat, wie Behrend angibt.

I. Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	I. Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
10 Min.	+ 1,70°	+ 151,11°	1 Tg.	+ 1,10°	+ 97,77°
20 „	1,64	145,78	2 „	0,98	87,15
30 „	1,60	142,23	3 „	0,90	80,00
60 „	1,50	133,33	4 „	0,88	78,04
120 „	1,43	127,11	5 „	0,85	75,56
180 „	+ 1,38°	+ 122,66°	6 „	+ 0,85°	+ 75,56°

II. Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	II. Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
15 Min.	+ 1,68°	+ 149,33°	120 Min.	+ 1,38°	+ 122,66°
20 „	1,65	146,67	1 Tg.	1,09	96,88
30 „	1,60	142,22	3 „	0,92	81,77
40 „	1,56	138,66	4 „	0,88	78,04
60 „	1,49	132,44	5 „	0,85	75,56
90 „	+ 1,42°	+ 126,22°	6 „	+ 0,85°	+ 75,56°

Die Rotationsdispersion der Glucose in Pyridin ist vollkommen analog der Dispersion in wässriger Lösung. Die Konzentration ist auch hier von nur verschwindendem Einfluß, der sich aber, vor allem nach dem Violette hin deutlicher zeigt.

Die Lösung, deren Mutarotation im roten Licht untersucht wurde, bei der also c = 1,843 war, ergab bei l = 1 und t = 20°:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,10°	1,37	1,69	1,89	2,16	+ 2,53°
$[\alpha]$	+ 59,97°	74,79	92,25	102,89	117,47	+ 137,27°

Der Dispersionskoeffizient ist ebenso groß wie in wässriger Lösung, nämlich 2,3.

Außerdem wurde genau wie beim Wasser auch hierbei die Rotationsdispersion von je zwei $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{16}$ und $^1/_{32}$ Normallösungen untersucht, um einen eventl. Einfluß der Konzentration festzustellen, der aber auch hierbei fast gar nicht zum Ausdruck kam. Die nachstehende Tabelle ist eine Zusammenfassung der spez. Ablenkungen in den einzelnen Farben als Durchschnitt von je 6 Einzelablesungen.

	Farbe:	Rot	Gelb	Grün	Hbl.	Dbl.	Violett
$^1/_4$ n	Lös. I	60,66	75,55	93,08	103,80	117,92	136,80
	Lös. II	61,08	75,73	93,62	104,21	118,11	137,00
	Mittel	60,87	75,64	93,55	104,00	118,02	136,90
$^1/_8$ n	Lös. I	60,33	75,25	93,12	103,40	117,96	136,65
	Lös. II	60,46	75,55	83,64	103,60	118,28	136,73
	Mittel	60,40	75,40	93,38	103,50	118,12	136,69

	Farbe:	Rot	Gelb	Grün	Hbl.	Dbl.	Violett
$^1/_{16}$ n	Lös. I	60,09	75,01	92,97	103,18	116,94	136,35
	Lös. II	60,52	75,34	93,26	103,90	117,82	136,60
	Mittel	60,31	75,18	93,12	103,54	117,38	136,48
$^1/_{32}$ n	Lös. I	60,54	75,36	92,97	103,02	117,48	136,60
	Lös. II	60,22	74,82	92,11	101,90	116,29	134,20
	Mittel	60,38	75,18	92,54	102,46	116,89	135,40

Traubenzucker in Ameisensäure.

In Ameisensäure ist Traubenzucker sehr leicht löslich, auch in der Kälte. Die Mutarotation, die auch in diesem Lösungsmittel auftritt, zeigt wiederum die charakteristische Eigentümlichkeit, die schon bei den vorher besprochenen Zuckerarten erwähnt worden ist, daß hier zuerst Weniger-Drehung auftritt. Die Ablenkung ist sehr stark, nahezu 2½ mal so groß wie in wässriger Lösung und über 1½ mal so groß als in Pyridin. Das Verhältnis von Anfangsdrehung zu Enddrehung ist etwa 0,6. Die Zeit, in der die konstante Enddrehung erreicht wird, ist ebenso wie bei Pyridinlösung etwa 3—4 Tage. Die Konzentration hat auch hier nur einen mäßigen Einfluß.

Der Verlauf der Drehungsänderung im roten Licht wird durch folgende Ablesungsreihe illustriert:

Glucose in Ameisensäure c = 7,161, l = 1, t = 20°.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
5 Min.	+ 4,10°	+ 57,25°	120 Min.	+ 5,00°	+ 69,81°
7 „	4,18	58,37	180 „	5,15	71,93
10 „	4,25	59,34	240 „	5,27	73,58
15 „	4,35	60,74	1 Tg.	6,37	88,94
25 „	4,52	63,11	2 „	6,63	92,58
40 „	4,65	64,93	3 „	6,87	95,94
60 „	4,80	67,01	4 „	6,88	96,08
75 „	4,87	68,00	5 „	+ 6,88°	+ 96,08°
90 „	+ 4,92°	+ 68,71°			

Im gelben Licht hätte die Anfangsdrehung + 73,83° betragen.

Eine zweite Lösung mit c = 5,826, l = 1, t = 20° ergab im roten Lichte:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
5 Min.	+ 3,30°	+ 56,54°	120 Min.	+ 4,12°	+ 70,46°
10 „	3,40	58,38	1 Tg.	5,17	88,74
15 „	3,48	59,73	2 „	5,44	93,37
25 „	3,58	61,79	3 „	5,55	95,35
45 „	3,76	64,49	4 „	5,58	95,95
60 „	3,89	66,62	6 „	+ 5,58°	+ 95,95°
90 „	+ 4,01°	+ 68,67°			

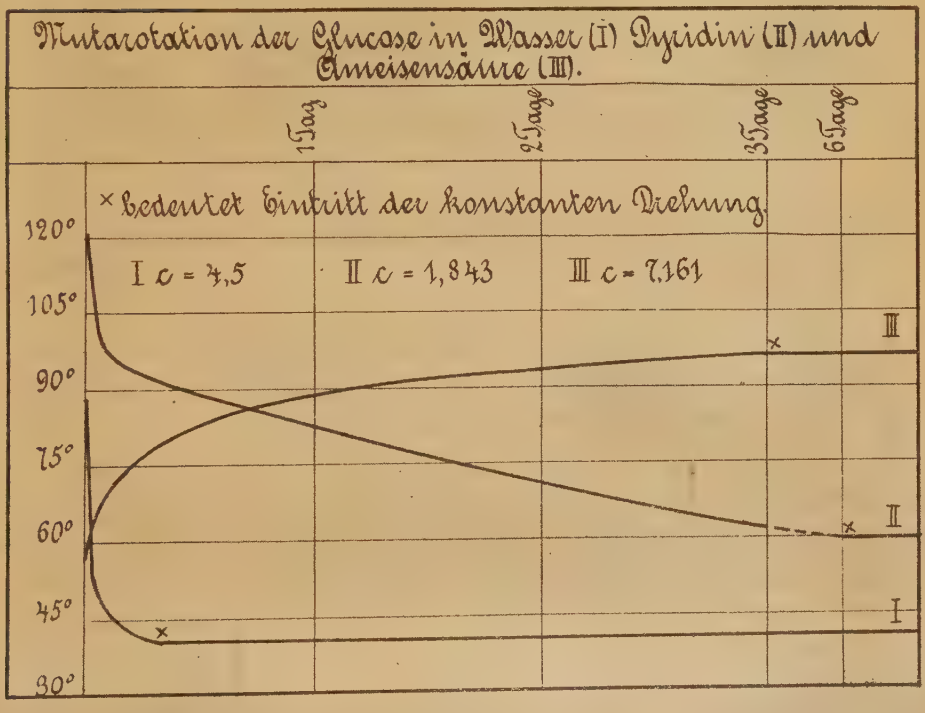
Hier wäre die Anfangsablenkung für gelbes Licht + 72,16° gewesen. Das Verhältnis von Anfangs- zu Enddrehung ist mit 0,589 beinahe ebensogroß wie bei der zuerst untersuchten Konzentration.

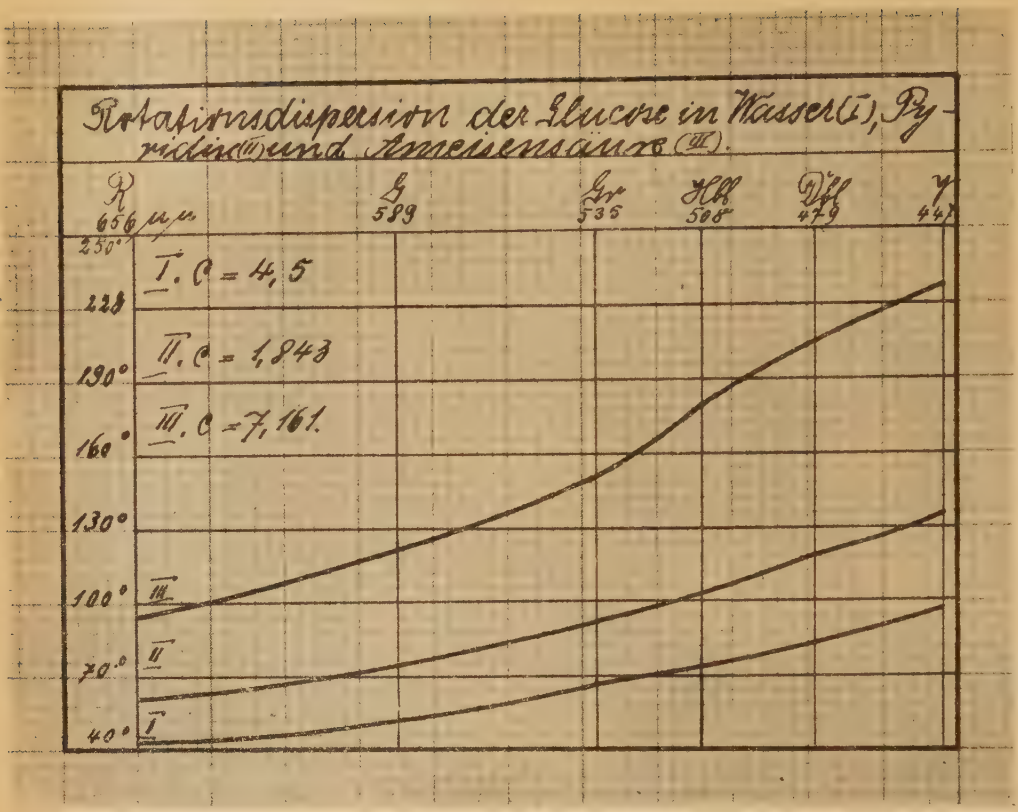
Die Rotationsdispersion weist dasselbe Dispersionsvermögen auf, wie es bei den Lösungen desselben Zuckers in Wasser und Pyridin beobachtet wurde. Der Quotient v : r ist mit 2,33 bei beiden Konzentrationen der entsprechenden Konstante in den beiden anderen Lösungsmitteln fast vollkommen gleich. Im 0,25 dm-Rohr ergab sich bei 20° für c = 7,161:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,72°	2,20	2,65	3,21	3,66	+ 4,00°
$[\alpha]$	+ 96,08°	123,15	150,24	179,75	204,88	+ 225,37°

Für c = 5,826 ergab sich bei sonst gleichen Bedingungen:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,59°	1,75	2,17	2,51	2,95	+ 3,25°
$[\alpha]$	+ 95.95°	122,51	149,34	172,91	202,56	+ 224,13°





V. Die Fructose.

Die Fructose ist optisch dadurch interessant, daß ihre optischen Konstanten eine außerordentlich große Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur zeigen, und zwar nimmt die spez. Ablenkung mit sinkender Temperatur stark zu, während umgekehrt ein Steigen der Konzentration auch die Drehung erhöht. Jungfleisch und Grimbert[44]) finden für die Konzentration c = 48,75 bei 0° $[\alpha]_D$ zu — 105,76$_0$ bei 40° nur noch — 82,53. Nicht ganz so groß ist die durch die Konzentration hervorgerufene Aenderung der Ablenkung. Bei der konstanten Temperatur von 17° fanden sie für c = 9,75 — 91,55°, für c = 48,75 — 97,07° als spez. Ablenkung im gelben Lichte. Im allgemeinen werden als Mittelwerte bei 20° und c = 10 — 90 bis — 93° angegeben, und die einzelnen Forscher, die darüber gearbeitet haben, finden ziemlich übereinstimmende Werte. Auch die Mutarotation ist

[44]) C. r. 107, 390.

von verschiedenen Seiten beobachtet worden. So geben Jungfleisch und Grimbert mehrere Beobachtungsreihen an. Bei c = 1,779 und t = 8° finden sie nach 10 Min. $[\alpha]_D$ zu — 106,02°, nach 90 Min. die konstante Enddrehung — 92°. Bei c = 9,75° und t = 7° nach 35 Min. — 97,33° und nach 105 Min. konstant — 94,77°. Parcus und Tollens[45]) lesen für c = 10 und t = 20° nach 6 Min. $[\alpha]_D$ zu — 104° ab und schon nach 25 Min. eine Enddrehung von — 92,3° ab. Schulze und Tollens[46]) finden die gleiche Konzentration und Temperatur nach 15 Min. schon — 92,3° nach 20 Std. konstant — 90,9°. Die Drehungsänderung ist also, wie aus all diesen Versuchen hervorgeht, nur gering, und dies wird auch durch die folgenden Beobachtungen bestätigt.

Eine Lösung von c = 1 und l = 1 ergab bei 20° C.:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
8 Min.	— 0,85°	— 85,0°	30 Min.	— 0,77°	— 77,0°
10 „	0,84	85,0	60 „	0,74	74,0
15 „	0,82	82,0	180 „	0,74	74,0
20 „	— 0,80°	— 80,0°	360 „	— 0,74°	— 74,0°

Die Drehung ist also nach 1 Std. bereits konstant geworden. Das Verhältnis von Anfangsdrehung zu Enddrehung ist 1,15. Die Anfangsdrehung im gelben Lichte würde sich etwa auf 100° belaufen.

Eine $^1/_4$ Normallösung ergab bei der gleichen Temperatur im 0,2 dm-Rohr:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
10 Min.	— 0,78°	— 86,66°	45 Min.	— 0,69°	— 76,66°
15 „	0,76	84,44	60 „	0,69	76,66
20 „	0,74	82,22	120 „	— 0,69°	— 76,66°
30 „	— 0,71°	— 78,88°			

Das Verhältnis der ersten Ablesung zum konstanten Endwerte ist hier 1:13. Für gelbes Licht hätte die Anfangsrotation — 101,92° betragen.

Die Rotationsdispersion, die ebenfalls an je zwei $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{16}$, $^1/_{32}$ Normallösungen untersucht wurde, zeigte in noch höherem Maße den großen Einfluß der Konzentration als es bei der Mutarotation zu erkennen war. Die spez. Werte für die einzelnen Farben als Durchschnitt von je 6 Bestimmungen betrugen im:

	Farbe:	Rot	Gelb	Grün	Hbl.	Dbl.	Violett
$^1/_4$ n	Lös. I	76,66°	90,73	107,22	137,22	151,33	166,3°
	Lös. II	76,11	90,19	107,2	136,48	150,89	166,8
	Mittel	76,39	90,46	107,21	136,85	151,11	166,55

[45]) Wien. Sit. Ber. 52, 2. 486.
[46]) L. A. 271, 53.

	Farbe:	Rot	Gelb	Grün	Hbl.	Dbl.	Violett
$^1/_8$ n	Lös. I	75,33	90,0	106,66	135,1	149,4	163,72
	Lös. II	75,26	89,92	106,66	136,5	149,33	164,03
	Mittel	75,30	89,96	106,66	135,8	149,27	163,88
$^1/_{16}$ n	Lös. I	75,03	87,86	105,62	134,77	147,12	160,56
	Lös. II	74,68	88,92	105,77	131,93	137,38	160,42
	Mittel	74,86	88,36	105,70	133,35	147,25	160,49
$^1/_{32}$ n	Lös. I	74,08	87,55	104,71	130,48	146,47	157,83
	Lös. II	73,96	87,43	104,96	129,76	145,93	158,27
	Mittel	74,04	87,49	104,84	130,12	146,20	158,10

Der Dispersionskoeffizient bei den 4 Konzentrationen ist 2,15, 2,18, 2,15 und 2,13.

Fructose in Pyridin.

Ueber das Verhalten des Fruchtzuckers in Pyridinlösung liegen ebenfalls einige Untersuchungen von Holty[47]) vor, die sich vor allem auf die Löslichkeit des Zuckers in dem genannten Lösungsmittel erstrecken. Durch 30 stündiges Schütteln bei 26° vermochte er eine Lösung von 18,49 % herzustellen, die seinen Angaben nach nahezu gesättigt ist. Die Fructose wird also von Pyridin noch viel leichter aufgenommen, als die Glukose.

Die optischen Eigenschaften des Fruchtzuckers in Pyridin sind vor allem durch die ganz außerordentlich große Mutarotation dieses Zuckers ausgezeichnet. Die Anfangsdrehung ist etwa fünfmal zu groß wie die konstante Rotation, und die Differenz zwischen den beiden äußersten Punkten beträgt im gelben Licht etwa 140°. Die Aenderung in der Drehungsrichtung erfolgt in demselben Sinne wie in der wässerigen Lösung, ebenso liegt auch die ganze Kurve sowie sämtliche Ablenkungen in den übrigen Farben auf der negativen Seite. Doch sind die spez. Werte bedeutend kleiner als in wässeriger Lösung, nur wenig mehr als ein Drittel so groß wie in dieser. Das Pyridin bewirkt also, daß die Drehung ziemlich stark nach rechts abgelenkt wird. Nach einem Tage war die Konstanz bereits erreicht, doch ist es möglich, daß dies auch schon einige Stunden vorher der Fall gewesen sein mag. Die beiden untersuchten Lösungen zeigten eine sehr gute Uebereinstimmung, sowohl in der Größe der Drehung als auch in der Zeit.

---

[47]) A. a. O.

Mutarotation der Fructose in Pyridin im roten Licht:

c = 0,9997, l = 1, t = 20°.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
15 Min.	— 1,15°	— 115,03°	120 Min.	— 0,89°	— 89,02°
20 „	1,10	110,03	150 „	0,85	85,02
30 „	1,05	105,03	180 „	0,80	80,02
45 „	1,01	101,03	240 „	0,72	72,02
60 „	0,98	98,02	22 Std.	0,25	25,00
90 „	— 0,93°	— 93,02°	2 Tg.	— 0,25°	— 25,00°

Die Anfangsdrehung im gelben Licht wäre hierbei etwa — 160°. Das Verhältnis von Anfangsdrehung zu Enddrehung ist 4,6.

Eine zweite Lösung von c = 0,5 ergab bei ebenfalls 20° im roten Licht nachstehende Reihe:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
10 Min.	— 1,25°	— 125°	90 Min.	— 0,95°	— 95°
12 „	1,20	120	120 „	0,90	90
15 „	1,15	115	180 „	0,81	81
20 „	1,11	111	240 „	0,73	73
30 „	1,08	108	300 „	0,65	65
45 „	1,04	104	1 Tg.	0,25	25
60 „	— 1,00°	— 100°	2 „	— 0,25°	— 25°

Bei der Fructose in Pyridin wurde auch versucht, den Einfluß der Temperatur festzustellen, und es ergab sich, da ebenso wie beim Wasser mit steigender Temperatur ein Zurückgehen der spez. Drehung verbunden ist. Da hierbei nur eine für diese Zwecke unvollkommene Apparatur zur Verfügung stand, erheben die angegebenen Zahlen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, sondern wollen nur erkennen lassen, in welcher Richtung durch die Temperaturerhöhung die spez. Drehung verschoben wird.

Eine $^1/_{10}$ Normallösung (c = 1,8) zeigte bei 2 dm-Rohrlänge im roten Licht:

t	α	$[\alpha]$
22°	— 0,95°	— 26,38°
35°	— 0,88°	— 24,44°
45°	— 0,82°	— 22,77°

Es würde demnach also mit jedem Temperaturgrad, um das die Lösung erwärmt wird, die spez. Drehung im roten Licht um 0,16° sinken, was für diese verhältnismäßig kleine spez. Ablenkung einen immerhin sehr beträchtlichen Einfluß bedeutet.

Umgekehrt wie die Temperatur wirkt die Konzentration ein, da hier mit Steigen derselben auch eine Erhöhung der spez. Drehung eintritt. Nach den Werten, die Holty für die drei von ihm untersuchten Konzentrationen

7,60, 12,6 und 18,49 abliest, würde sich die spez. Ablenkung im gelben Lichte um nahezu 0,8° mit jedem Prozent aktiver Substanz vermehren. Nach den aus diesen Untersuchungen sich ergebenden Resultaten scheinen die eben genannten Werte etwas zu hoch gegriffen zu sein, doch ist unzweifelhaft ein sehr starker Einfluß der Konzentration in dem von Holty angegebenen Sinne, vorhanden. Besonders bei der Bestimmung der Rotationsdispersion läßt sich diese Abhängigkeit vom Prozentgehalt deutlich erkennen. Es wurden auch bei der Fructose ähnlich wie bei der Glucose je zwei ¼, ⅛, 1/16, 1/32 Normallösungen untersucht, deren spez. Ablenkungen in den einzelnen Farben, ebenfalls als Mittel aus je 6 Ablesungen, in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben sind:

Rotationsdispersion der Fructose in Pyridin.

		Rot	Gelb	Grün	Hbl.	Dbl.	Violett
¼ n.	I. Lös.	—26,36°	35,55	42,52	49,15	56,0	—63,85°
	II. Lös.	26,52	35,40	42,66	49,04	56,0	64,0
	Mittel	26,44	35.48	42,59	49,10	56,0	63,93
⅛ n.	I. Lös.	25,77	35,40	42,22	48,73	55,33	62,74
	II. Lös.	25,85	35,11	42,22	48,81	55,40	62,66
	Mittel	25,81	35,26	42,22	48,77	55,37	62,70
1/16 n.	I. Lös.	25,33	35,03	41,70	48,29	54,81	62,00
	II. Lös.	25,44	64,88	41,77	48,44	51,74	62.22
	Mittel	25,39	34,96	41,74	48,36	54,78	62,11
1/32 n.	I. Lös.	24,65	34,66	41,14	47,55	54,07	61,33
	II. Lös.	24,88	34,36	41,33	47,69	54,07	61,33
	Mittel	—24,77°	34,51	41,24	47.62	54,07	—61,33°

Für die Konzentration 7,6, 12,6 und 18,49 gibt Holty $[\alpha]_D$ zu — 36,82°, —39,47° und 45,44° an. Mit Berücksichtigung der verschiedenen Konzentrationen weist besonders der erste Wert eine verhältnismäßig gute Uebereinstimmung mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten auf.

Die Dispersionskoeffizienten sind mit 2,41, 2,43, 2,44 und 2,47 ganz erheblich höher als die entsprechende Größe in wässeriger Lösung, bei der sie im Durchschnitt nur 2,15 sind.

Fructose in Ameisensäure.

Die Fructose löst sich auch in der Ameisensäure sehr leicht. In ihrem optischen Verhalten bei der Mutarotation widerspricht sie wenigstens teilweise der sonst bei ameisensauren Lösungen gefundenen Regelmäßigkeit, den Verlauf der Mutarotation gerade nach der umgekehrten Richtung zu lenken, als es die wässerige Lösung tut. Doch ist diese Unregelmäßigkeit nur un-

vollkommen, da die Fructose hier die Erscheinung eines Maximums — oder wenn man nur die absoluten Zahlen betrachtet — eines Minimums aufweist, und nach der Erreichung dieses Punktes wieder der allgemeinen Regel folgt. Die Drehungen der ameisensauren Lösung sind ebenfalls alle negativ. Die Ablenkung ist zu Beginn etwa dreimal so groß als am niedrigsten Punkte und etwa doppelt so stark wie die konstante Enddrehung, die erst nach etwa 8 Tagen erreicht wird. Der Abfall geht verhältnismäßig rasch vor sich, so daß das Minimum schon nach einem Tage, vielleicht sogar schon etwas eher erreicht ist. Von da an steigt die Drehung nur sehr langsam. Es scheint, daß die Konzentration keinen allzu großen Einfluß ausübt, da die beiden in vorliegender Arbeit untersuchten Lösungen verhältnismäßig nur wenig von einander abweichen.

Bei $c = 8{,}06$, $l = 1$, $t = 20°$ wurde für rotes Licht nachfolgende Reihe beobachtet:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
10 Min.	— 6,00°	— 69,30°	240 Min.	— 3,90°	— 45,04°
15 „	5,75	66,40	300 „	3,63	41,89
25 „	5,56	64,21	1 Tg.	2,40	27,08
35 „	5,40	62,36	3 „	2,90	33,49
45 „	5,23	60,40	4 „	3,10	35,81
60 „	5,05	58,44	5 „	3,20	36,95
80 „	4,90	56,58	6 „	3,22	37,19
100 „	4,75	54,85	7 „	3,24	37,43
120 „	4,61	53,23	8 „	3,25	37,55
150 „	4,40	50,76	9 „	— 3,25°	— 37,55°
180 „	— 4,20°	— 48,41			

Die Anfangsdrehung im gelben Licht nach 10 Min. würde sich hieraus auf — 86,53° berechnen.

Eine zweite Lösung ergab ebenfalls im roten Lichte folgende Werte.

$$c = 5{,}477, \quad l = 0{,}25, \quad t = 20°.$$

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
5 Min.	— 1,07°	— 78,33°	180 Min.	— 0,63°	— 46,01°
6 „	1,03	75,22	240 „	0,60	43,72
7 „	1,00	73,03	1 Tg.	0,365	26,65
8 „	0,97	70,84	2 „	0,43	31,40
10 „	0,93	67,92	3 „	0,46	33,59
15 „	0,90	65,73	4 „	0,49	35,79
30 „	0,86	62,81	5 „	0,51	37,25
60 „	0,81	59,16	7 „	0,53	38,71
90 „	0,75	54,77	8 „	0,54	39,44
120 „	0,70	51,12	9 „	— 0,54°	— 39,44°
150 „	— 0,67°	— 48,93°			

Die Anfangsdrehung im gelben Lichte würde hierbei etwa — 94,32° betragen.

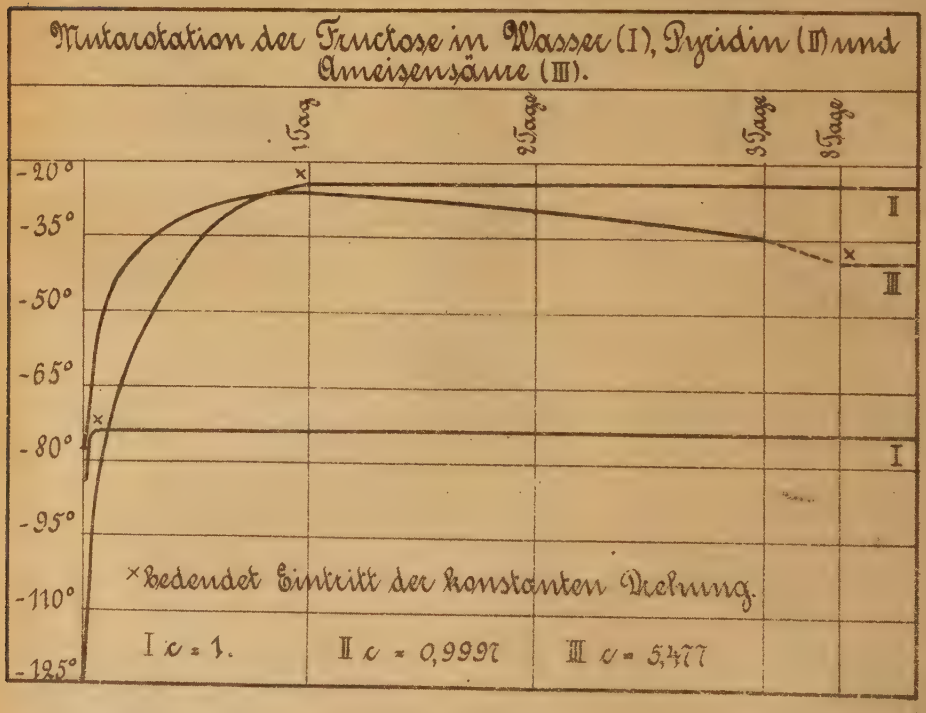
Die Rotationsdispersion zeigte leider nicht sehr gut übereinstimmende Werte. Lösung I mit c = 8,66 ergab im 0,2 dm-Rohr bei 20° im:

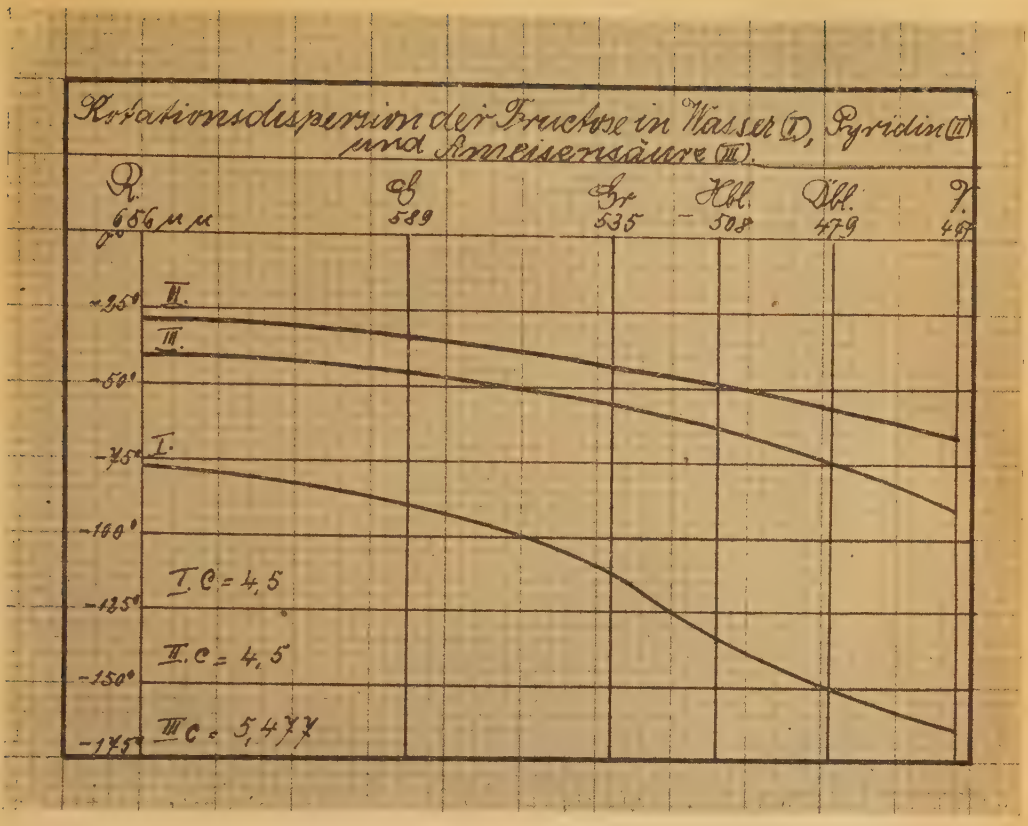
Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	— 0,64°	0,81	0,91	1,12	1,29	— 1,48°
$[\alpha]$	— 37,25°	46,77	52,83	64,66	73,54	— 85,84°

Die andere Konzentration zeigte bei der gleichen Temperatur im 0,25 dm-Rohr:

Lichart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	— 0,54°	0,65	0,72	0,91	1,12	— 1,27°
$[\alpha]$	— 39,68°	47,83	53,20	67,27	82,16	— 93,01°

Trotz der auseinandergehenden Werte in den einzelnen Farben, vor allem in den beiden letzten, ist der Dispersionskoeffizient in beiden Fällen = 2,34. Falls die Verschiedenheiten der Winkel in den beiden Lösungen nicht auf Ablesungsfehler beruhen sollten, wäre also hierbei mit steigender Konzentration eine geringere Ablenkung vorhanden.





VI. Saccharose.

Die spez. Drehung des Rohrzuckers für gelbes Licht ist von den verschiedensten Forschern sehr häufig und sehr eingehend untersucht worden, ebenso die, im übrigen ziemlich geringfügigen, Einwirkungen von Konzentration und Temperatur auf die spez. Ablenkung. Die gefundenen Werte stimmen so gut überein, daß der Winkel von 66,5° für c = 10 und t = 20°, der nur selten um mehr als 0,1 differiert, als absolute chemische Konstante gelten kann, und in dieser Eigenschaft auch in der analytischen Chemie ausgedehnte Anwendung findet. Auch die Rotationsdispersion ist mehrfach untersucht worden, doch sind die Ergebnisse mit den Resultaten vorliegender Arbeit nur bis zu einem gewissen Grade vergleichbar, da die früheren Messungen nach anderen Methoden gemacht worden sind, und infolgedessen die Farben nicht übereinstimmen. Vor allem sind von Stefan[48]) und

[48]) Wien. Sit. Ber. 52, 2. 486.

Seyffart[49]) die Ablenkungen in den verschiedenen Lichtarten untersucht worden. Der erstere findet für die unserem Rot entsprechende C-Linie 52,70°. Seyffart gibt für die ebenfalls rote Wasserstofflinie H 52,72° bis 53,90° je nach der Konzentration an. Im Grün findet Stefan für die Linie E 84,56°, während bei Seyffart die Werte für die Thalliumlinie zwischen 83,55° und 81,66° schwanken; bei den übrigen Farben ist ein Vergleich nicht mehr möglich. Die bei dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen erstrecken sich auf je zwei $^1/_8$, $^1/_{16}$, $^1/_{32}$ Normallösungen. Bei 20° C. ergab sich aus dem Durchschnitt von je 6 Ablesungen folgende Tabelle der spez. Drehung.

	Farbe:	Rot	Gelb	Grün	Hbl.	Dbl.	Violett
$^1/_8$ n	Lös. I	53,34°	66,41	82,17	91,53	104,16	121,63
	Lös. II	53,01	66,58	82,32	91,53	104,32	121,63
	Mittel	53,18	66,5	82,25	91,53	104,24	121,63
$^1/_{16}$ n	Lös. I	53,29	66,76	82,72	91,72	104,63	122,80
	Lös. II	53,34	66,65	82,80	91,85	104,71	122,80
	Mittel	53,32	66,71	82,76	91,79	104,67	122,80
$^1/_{32}$ n	Lös. I	53,36	66,87	82,98	92,71	105,49	123,97
	Lös. II	53,60	66,75	82,88	92,46	105,34	123,63
	Mittel	53,48	66,81	82,93	92,59	105,42	123,80

Die Dispersionskoeffizienten dieser drei Lösungen sind der Reihe nach 2,29, 2,3 und 2,31.

Zu erwähnen ist noch, daß Rohrzucker in Wasser keinerlei Mutarotationserscheinungen aufweist.

Rohrzucker in Pyridin.

Ueber die Löslichkeit der Saccharose in Pyridin sowie über ihre optischen Eigenschaften in diesem Lösungsmittel liegen eingehende Untersuchungen von Wilcox[50]) vor. Nach ihm vermag Pyridin 6,25 % des Zuckers aufzunehmen. Wie bei der wässerigen Lösung, so ist auch hierbei eine Multirotation nicht vorhanden, dafür aber eine ziemlich starke Einwirkung der Konzentration und Temperatur, und zwar sinkt die spez. Drehung ganz erheblich mit steigendem Prozentgehalt und zunehmender Temperatur. Wilcox untersuchte 4 Konzentrationen von 1, 2, 4 und 6,25 % Gehalt und fand deren spez. Werte zu 86,7°, 85,9°, 84,7° und 83,6° für $[\alpha]_D$ bei 25°. Das würde etwa 0,6° pro 1 % bedeuten. Den Einfluß der Temperatur hat

[49]) Z. d. Ver. f. Rübz.-Ind. 40, 855.
[50]) J. of phys. Chem. 5, 587.

Wilcox zwischen —10° und +105° beobachtet. Die Lösung von 6,25 % zeigte bei:

t	$[\alpha]_D$	t	$[\alpha]_D$
— 10°	— 88,7°	+ 45°	= 82,0°
0	87,3	65	80,0
+ 10	85,6	85	78,5
25	83,8	105	77,0

Die Veränderung der spez. Drehung beträgt also pro Temperaturgrad bis 25° C. 0,15 bis 0,12° in den höheren Temperaturen, von 25° bis 105°, 0,09° bis 0,075° pro 1° C.

Die ähnlich wie bei wässeriger Lösung an je zwei $^1/_8$, $^1/_{16}$ und $^1/_{32}$ Normallösungen in dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen ergaben im Durchschnitt aus je 6 Ablesungen nachstehende spez. Drehungen, die einen etwas größeren Dispersionskoeffizienten wie die wässerige Lösung der gleichen Zuckerart aufweisen. Die Werte für die Quotienten v : r bei den nachstehend erwähnten 3 Konzentrationen sind der Reihe nach 2,35; 2,36 und 2,37.

	Farbe:	Rot	Gelb	Grün	Hbl.	Dbl.	Violett
$^1/_8$ n	Lös. I	64,80	84,52	99,02	114,31	133,59	152,32
	Lös. II	64,91	84,21	99,41	114,42	133,75	152,18
	Mittel	64,86	84,37	99,22	114,37	133,67	152,25
$^1/_{16}$ n	Lös. I	65,44	85,31	100,76	116,15	135,5	154,38
	Lös. II	65,44	84,89	100,98	116,15	135,5	154,38
	Mittel	65,44	85,10	100,87	116,15	135,5	154,38
$^1/_{32}$ n	Lös. I	65,79	85,91	101,9	117,97	137,37	156,72
	Lös. II	66,17	85,87	101,82	118,05	137,08	156,42
	Mittel	65,98	85,89	101,86	118,01	137,23	156,57

Rohrzucker in Ameisensäure.

In ameisensaurer Lösung zeigt, wie bereits erwähnt, der Rohrzucker die Erscheinung der Multirotation im Gegensatz zur wässerigen und Pyridinlösung. Die Vorgänge, die hier in der Lösung bis zum Eintreten der Konstanz vor sich gehen, sind vermutlich sehr komplizierter Natur. Man muß annehmen, daß zuerst unter Formylierung eines Teils des Rohrzuckers H_2O abgespalten wird, und daß dann durch das entstehende Wasser ein anderer Teil des Rohrzuckers invertiert wird. Die unter Wasseraufnahme entstehenden Spaltstücke der Saccharose, also Frucht- und Traubenzucker, sind nunmehr ihrerseits wieder den Einwirkungen der Ameisensäure ausgesetzt und gehen wahrscheinlich, unter Abspaltung von H_2O, in die entsprechenden Formylverbindungen über, während das freigewordene H_2O vielleicht in demselben Sinne wie vorher wirkt, vielleicht aber auch, und das ist in An-

betracht des entstandenen Maximums nicht ganz abzuweisen, die schon bestehenden Formylverbindungen verseift, also den Prozeß — wenigstens teilweise — rückläufig gestaltet. Diese wechselseitigen Einwirkungen gehen so lange hin und her, bis sich ein Gleichgewichtszustand herausbildet. Natürlich muß dabei das Mengenverhältnis der beiden Agentien von ganz außerordentlicher Bedeutung sein, und diese Annahme zeigt sich durch den Versuch in ganz hervorragendem Maße bestätigt. Die drei im Verlaufe der Arbeit untersuchten Lösungen zeigten eine derartig starke mit der Konzentration zusammenhängende Abweichung von einander, wie sie in keinem anderen Falle bisher beobachtet worden ist. Dies wird durch den Verlauf der Ablesungsreihen ganz klar veranschaulicht.

Mutarotation des Rohrzuckers in Ameisensäure — im r. Licht:

$c = 5{,}713, \quad l = 1, \quad t = 20°.$

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
10 Min.	+ 0,12°	+ 2,10°	8 Tg.	+ 1,73°	+ 30,28°
60 „	0,58	10,66	9 „	1,71	29,94
120 „	0,80	14,01	10 „	1,70	29,76
1 Tg.	2,05	15,91	12 „	1,77	30,98
3 „	2,02	35,37	13 „	1,77	30,98
5 „	1,88	32,92	15 „	+ 1,77°	+ 30,98°
7 „	+ 1,70°	+ 29,76°			

Charakteristisch ist zunächst einmal die sehr niedrige Anfangsdrehung, die ungefähr $^1/_{17}$ des höchsten beobachteten Wertes und auch nur etwa den 15. Teil des konstanten Endwertes beträgt. Das Maximum ist nach einem Tage beobachtet worden, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß dieser Wert noch etwas höher liegt, da ich am zweiten Tage nach der Lösung des Zuckers keine Ablesung gemacht habe. Der Abfall erfolgt nach Ueberschreitung des Höhepunktes ziemlich langsam und absolut nicht regelmäßig, da fortwährend kleine Schwankungen beobachtet wurden. Wirklich konstant war die Lösung erst nach etwa 12 Tagen.

Die gleichen Erscheinungen, wenn auch nicht so stark ausgeprägt, zeigen sich bei einer zweiten Lösung, bei der $c = 12{,}865$ war. Bei $l = 1$ und $t = 20°$ vermochten folgende Ablesungen getan zu werden:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
12 Min.	+ 0,41°	+ 3,18°	6 Tg.	+ 3,15°	+ 24,48°
15 „	0,46	3,58	7 „	3,15	24,48
20 „	0,55	4,28	8 „	3,18	24,72
30 „	0,69	3,36	9 „	3,16	24,57
45 „	0,88	6,84	10 „	3,17	24,64
60 „	1,05	8,16	12 „	3,19	24,80
1 Tg.	3,70	28,75	13 „	3,17	24,64
2 „	3,70	28,75	14 „	+ 3,17°	+ 24,64°
4 „	+ 3,43°	+ 26,67°			

Bei dieser Reihe fällt vor allem auf, daß an zwei aufeinanderfolgenden Tagen der höchste Stand der Drehung abgelesen wurde, und es ist wahrscheinlich, daß zwischen diesen beiden Punkten noch ein etwas höherer liegt. Das Verhältnis von Maximum bezw. konstanter Endrotation zur Anfangsdrehung ist hier nur ungefähr 9 bezw. 8; und zwar liegt bei der stärkeren Konzentration einmal der Anfangspunkt höher, dann aber sowohl das Maximum wie auch der konstante Endwert bedeutend niedriger, und zwar um recht beträchtliche Winkel. Diese Erscheinung wird in der dritten Reihe noch deutlicher:

$c = 18{,}87, \quad l = 0{,}25$ dm, $\quad t = 20°$.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
10 Min.	+ 0,21°	+ 4,44°	3 Tg.	+ 1,05°	+ 22,26°
15 „	0,26	5,51	4 „	1,04	22,04
20 „	0,31	6,57	5 „	1,03	21,82
50 „	0,39	8,26	7 „	0,96	20,36
90 „	0,50	10,59	8 „	0,93	19,70
1 Tg.	1,20	25,42	9 „	0,91	19,28
2 „	+ 1,16°	+ 24,54°	10 „	+ 0,91°	+ 19,28°

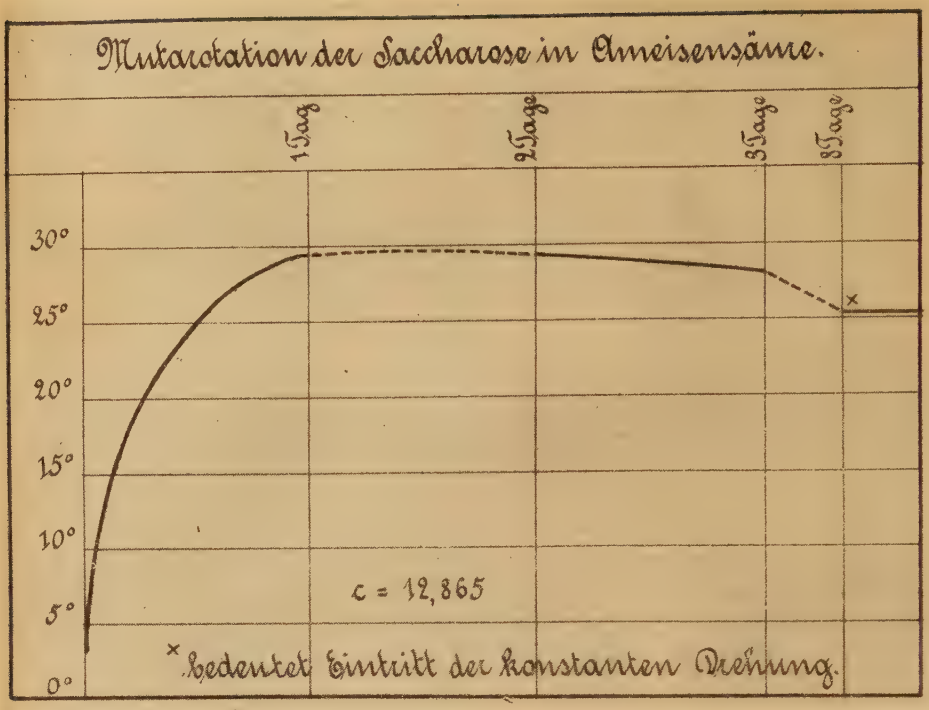
Hier ist das Verhältnis von Maximum bezw. Endwert zur Anfangsdrehung nur noch 5,7 bezw. 4,3. Die Anfangsdrehungen im gelben Lichte würden bei den drei Lösungen 2,64°, 4,04° und 5,55° etwa 10 Min. nach Lösung gewesen sei.

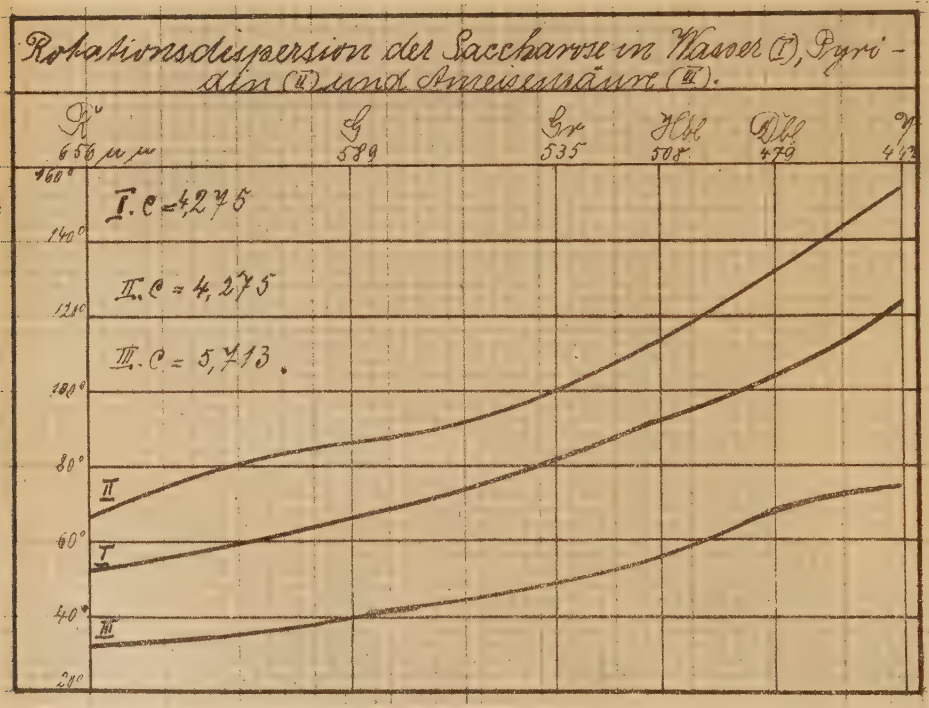
Die starke Abhängigkeit von der Konzentration offenbart sich auch bei den für die Rotationsdispersion gefundenen Werten, die für die drei Lösungen folgende Größen annahmen:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
$c = 5{,}713$	+ 30,98°	39,95	47,59	55,41	67,58	72,61
$c = 12{,}685$	24,63	31,22	37,12	44,41	51,77	57,2
$c = 18{,}877$	19,49	24,47	28,22	36,13	41,03	+ 46,02°

Die Dispersionskoeffizienten der drei Lösungen weisen mit 2,35, 2,32 und 2,36 eine gute Uebereinstimmung untereinander auf.

Zu erwähnen wäre hierbei noch, daß es sich bei der Saccharose in Ameisensäure keineswegs um eine bloße Invertzuckerlösung, d. h. um eine Lösung von Traubenzucker und Fruchtzucker in Ameisensäure, handeln kann, da für diese die Ablenkung viel größer sein müßte.


Mutarotation der Saccharose in Ameisensäure.
1 Tage
2 Tage
3 Tage
8 Tage
30°
25°
20°
15°
10°
5°
0°
c = 12,865
× bedeutet Eintritt der konstanten Drehung.


Rotationsdispersion der Saccharose in Wasser (I), Pyridin (II) und Ameisensäure (III).
Li
656 μμ
589
Gr
535
Hbl
508
Dbl
479
160°
140°
120°
100°
80°
60°
40°
20°
I. c = 4,275
II. c = 4,275
III. c = 5,713.
II
I
III

VII. Milchzucker.

Der Milchzucker ist, wie bereits erwähnt, diejenige Zuckerart, an deren Anhydrid zum ersten Mal die Wenigerdrehung beobachtet worden ist. Das Hydrat dagegen zeigt eine Multirotation, die in ihrem Verlaufe sehr der Glukose ähnelt, mit der sie auch fast ganz genau dieselbe konstante Ablenkung gemein hat. Von der Konzentration ist die Laktose vollkommen unabhängig, und auch die Temperatur übt, wie Schmoeger[51]) nachweist, nur einen ganz verschwindenden Einfluß auf die Drehungsgröße aus. Die Multirotation ist genauer wieder von Parcus und Tollens[52]) beobachtet worden. Sie finden 8 Minuten nach Lösung eine Anfangsdrehung von + 83° für gelbes Licht bei 20° und c = 4,841. Nach etwa 7—8 Std. ist die konstante Drehung von 52,53° erreicht. Bei einer zweiten Lösung, die eine Konzentration von c = 7,064 hatte, ergab sich nach 25 Minuten eine Anfangsdrehung von 78,86° für gelbes Licht. Mit den in folgenden Untersuchungen festgestellten Werten weisen diese Befunde eine sehr gute Uebereinstimmung auf. Im 1 dm-Rohr bei 20° C. und c = 2 gestattete die Mutarotation folgende Beobachtungen im roten Licht:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
10 Min.	+ 1,23°	+ 61,5°	90 Min.	+ 1,02°	+ 51,0°
15 „	1,21	60,5	120 „	0,98	49,0
20 „	1,19	59,5	180 „	0,92	46,0
30 „	1,15	57,5	240 „	0,88	44,0
45 „	1,10	55,0	1 Tg.	0,79	39,5
60 „	+ 1,06°	+ 53,0°	2 „	+ 0,79°	+ 39,5°

Hieraus berechnet sich für gelbes Licht eine Anfangsdrehung von 81,74°, stimmt also mit den erwähnten Literaturangaben fast vollkommen genau überein. Dieselben Ablesungen wurden auch bei einer zweiten Lösung erzielt, bei der c = 1 und l = 2 war. Hier war nach 10 Min. die spez. Ablenkung im roten Licht zwar + 62,5°, nach 20 Min. + 60°. Von da an wies diese Beobachtungsreihe vollständig denselben Verlauf auf, wie die erste Konzentration. Hierbei wäre die Anfangsdrehung für gelbes Licht 83,12° gewesen.

Die vollkommene Unabhängigkeit von der Konzentration erwies sich auch bei der Bestimmung der Rotationsdispersion der beiden erwähnten Lösungen: c = 2, l = 1, t = 20°

---

[51]) Ber. 13, 1922.

[52]) L. A. 257, 170.

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 0,79°	1,04	1,24	1,44	1,66	+ 1,96°
$[\alpha]$	+ 39,82°	52,42	62,09	72,25	83,25	+ 98,17°

und bei c = 1, l = 2 und t = 20°:

α	+ 0,79°	1,05	1,25	1,45	1,67	+ 1,96°
$[\alpha]$	+ 39,75°	52,50	62,50	72,59	83,67	+ 98,33°

Der Dispersionskoeffizient ist in beiden Fällen 2,47.

Milchzucker in Pyridin.

Ueber die Löslichkeit und das optische Verhalten der Lactose liegen einige Angaben von Holty vor, doch konnte für seine Behauptungen durch vorliegende Versuche eine Bestätigung nicht gefunden werden. Auch er weist zwar auf die schwere Löslichkeit dieses Zuckers in dem genannten Solvens hin, aber es ist ihm, wie er angibt, doch gelungen, beim Kochen eine Lösung von 1,38 % und durch 30 stündiges Schütteln bei 26° sogar eine solche von 2,18 % darzustellen. Selbst beim stärksten Kochen war es bei den hierbei angestellten Versuchen unmöglich, mehr als 1 % in Lösung zu bekommen. Beim Schütteln in der Schüttelmaschine lösten sich in einer Stunde nur 0,19 g auf 100 ccm Lösung. Jede stärkere Konzentration blieb, teilweise wenigstens, ungelöst. Infolgedessen konnte die Mutarotation, die hierbei sicherlich auch vorhanden ist, nicht genau bestimmt werden. Der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, daß nach einer Stunde die Ablesung der geschüttelten Lösung von c = 0,19 im roten Licht bei 2 dm-Rohrlänge einen Winkel von + 0,08° ergab, der am folgenden Tage auf den konstant bleibenden Wert von 0,12° gestiegen war. Diese letztere Ablesung ergibt spez. + 31,5° und stimmt mit den sonstigen Ablösungen für Milchzucker in Pyridin gut überein. Doch ist dem ersten Werte von 0,08° = + 20,52° keine sehr hohe Bedeutung beizulegen, da gerade bei solch geringen Ablenkungen eine genaue Ablesung fast unmöglich ist, und dieser Wert vor allem zum ersten und einzigen Male den Beweis ergeben würde, daß die Mutarotation einer Zuckerart in Pyridinlösung auch im entgegengesetzten Sinne verlaufen kann als im Wasser. Es ist deshalb diese Angabe nur mit Vorsicht aufzunehmen.

Die Rotationsdispersion in Pyridinlösung wurde an einer in der Siedehitze dargestellten Konzentration von c = 0,5 und einer Verdünnung auf die Hälfte beobachtet. Die Werte der beiden Konzentrationen decken sich fast

vollkommen, so daß auch hier anscheinend die spez. Drehung wenig oder gar nicht vom Prozentgehalt abhängig ist. Als Mittel aus je 6 Ablesungen ergab sich bei:

c = 0,5, t = 20°, l = 2.

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 0,31°	0,41	0,49	0,60	0,73	+ 0,91°
[α]	+ 31,00°	41,33	49,66	60,00	73,66	+ 91,66°

c = 0,25, t = 20°, l = 2.

α	+ 0,15°	0,20	0,24	0,30	0,37	+ 0,46°
[α]	+ 31,33°	41,33	49,66	60,66	74,00	+ 92,33°

Die von Holty für $[\alpha]_D$ angegebenen Werte + 42,57° und + 41,39° stimmen damit gut überein. Die Dispersionskoeffizienten sind mit 2,94 in beiden Fällen die höchsten, die je beobachtet wurden.

Erwähnenswert ist noch, daß die Lactose und Glukose, die in Wasser die gleiche Ablenkung von + 52,5 erfahren, in Pyridin ganz verschiedene Drehungen aufweisen, da die Glukose eine Erhöhung der Drehung in Pyridin zeigt, während die Ablenkung der Lactose durch dieses Lösungsmittel bedeutend heruntergedrückt wird.

Milchzucker in Ameisensäure.

Im Gegensatz zum Pyridin löst Ameisensäure die Lactose sehr leicht auf. Die vorhandene Mutarotation bestätigt wiederum die bisher stets beobachtete Tatsache, daß die Mutarotation der sauren Lösung im entgegengesetzten Sinne verläuft als in wässeriger Lösung. Das Verhältnis von Anfangsdrehung zu Enddrehung beträgt hier etwa 0,7. Die Konstanz ist schon nach etwa 2 Tagen erreicht.

Milchzucker in Ameisensäure.

Mutarotation im roten Licht bei c = 5,6, l = 1, t = 20°.

Zeit nach Lösung	α	[α]	Zeit nach Lösung	α	[α]
10 Min.	+ 3,10°	+ 55,37°	60 Min.	+ 3,76°	+ 67,14°
12 „	3,20	57,14	120 „	3,85	68,75
15 „	3,33	59,81	1 Tg.	4,25	75,90
20 „	3,48	62,14	2 „	4,34	77,50
30 „	3,61	64,46	3 „	+ 4,34°	+ 77,50°
45 „	+ 3,72°	+ 66,42°			

Die Anfangsdrehung für gelbes Licht würde sich daraus zu + 68,27° berechnen.

Nur wenig Differenz zeigen die Werte einer zweiten Lösung von c = 5,953, l = 1, t = 20°.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
15 Min.	+ 3,50°	+ 58,79°	120 Min.	+ 4,10°	+ 68,87°
20 „	3,57	59,98	180 „	4,20	70,55
25 „	3,62	60,81	240 „	4,27	71,74
30 „	3,67	61,65	1 Tg.	4,52	75,92
45 „	3,81	64,00	2 „	4,68	78,62
60 „	+ 3,95°	+ 66,35°	3 „	+ 4,68°	+ 78,62°

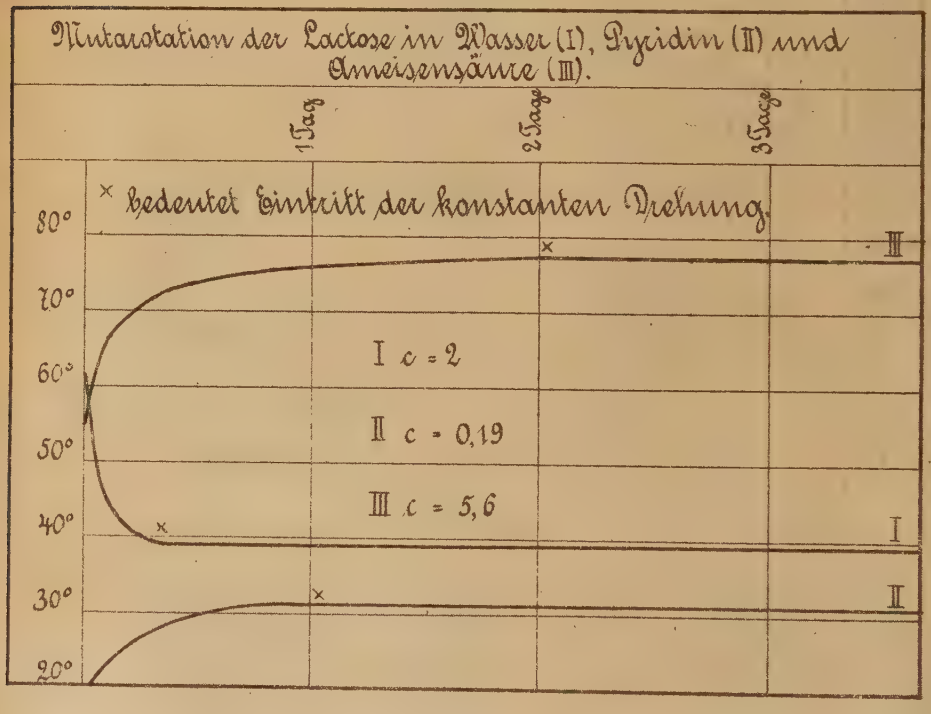
Für die Rotationsdispersion ergab sich bei $c = 5{,}6$, $l = 0{,}25$ und $t = 20°$ C. im:

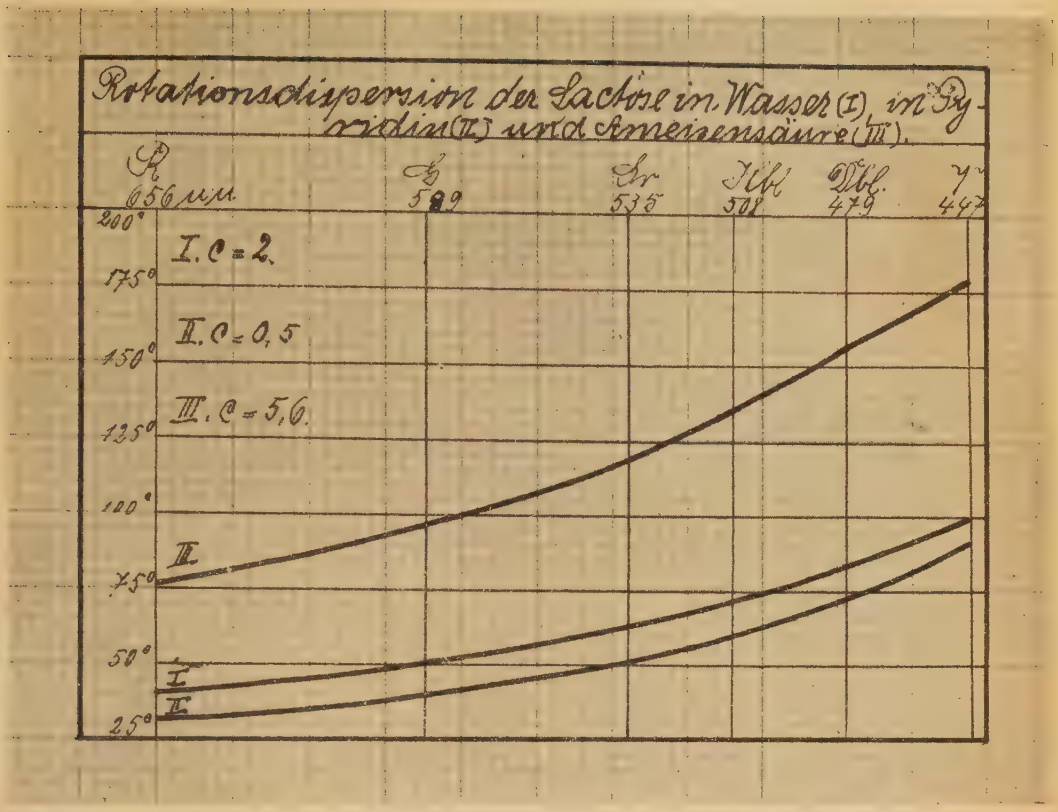
Lichtart:	r.	g.	gr.	bbl.	dbl.	v.
α	+ 1,08°	1,35	1,62	1,86	2,22	+ 2,50°
$[\alpha]$	+ 77,50°	96,63	116,07	133,57	158,57	+ 178,60°

c + 5,953, $l = 0{,}25$, $t = 20°$:

α	+ 1,17°	1,45	1,75	2,02	2,39	+ 2,69°
$[\alpha]$	+ 78,64°	97,76	117,92	134,38	160,79	+ 180,92°

Die Dispersionsquotienten stimmen mit 2,3 bei beiden Lösungen sehr gut überein.





VIII. Maltose.

Die Maltose besitzt ebenso wie die γ-Modifikation der Lactose in wässriger Lösung Weniger-Drehung. Die von Meißl[53]), dem ersten Beobachter dieser Erscheinung, dafür beobachteten Werte ergeben bei Konzentrationen von 15—19 % 5 Minuten nach der Lösung die Anfangsdrehung zu ungefähr + 122°. Genauere Untersuchung von Parcus und Tollens[54]) ergeben bei c=9,8 und t = 20° nach 6 Minuten eine Anfangsdrehung von + 118,75° und eine konstante Endrotation von + 136,75. Diese Werte gelten für das Anhydrid. Wenn die in vorliegender Arbeit beim Hydrat gefundenen Werte auf das Anhydrid umgerechnet werden, so würde sich für die Anfangsdrehung im gelben ein bedeutend kleinerer Wert ergeben, nämlich nur + 108°. Allerdings wurde die erste Beobachtung schon nach 3 Minuten gemacht. Das Verhältnis von Anfangsdrehung zu Enddrehung war hierbei 0,78. Parcus und Tollens

[53]) J. pr. Ch. [2] *25*, 122.
[54]) L. A. *257*, 172.

finden als entsprechende Zahl 0,87. Allem Anscheine nach ist nach 5 bis 6 Stunden die Konstanz erreicht.

Maltose in Wasser. — Mutarotation im roten Lichte.

$c = 6{,}021 \qquad l = 0{,}2 \qquad t = 20°$

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
3 Min.	+ 0,99°	+ 82,21°	30 Min.	+ 1,15°	+ 95,49°
5 „	1,02	84,70	81'1	" 09	98,00
7 „	1,05	87,19	120 „	1,20	99,64
10 „	1,08	89,68	1 Tg.	1,25	104,65
15 „	1,10	91,35	2 „	+ 1,25°	+ 104,65°
20 „	+ 1,13	+ 93,00°			

Eine andere Lösung von $c = 1$ und $l = 1$ ergab bei der gleichen Temperatur und in der gleichen Lichtart:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
10 Min.	+ 0,90°	+ 90,0°	120 Min.	+ 1,01°	+ 101,0°
15 „	0,92	92,0	180 „	1,02	102,0
20 „	0,93	93,0	240 „	1,03	103,0
30 „	0,95	95,0	1 Tg.	1,05	105,0
45 „	0,97	97,0	2 „	+ 1,05°	+ 105,0°
60 „	+ 0,99°	+ 99,0°			

Diese Lösung würde als erste Ablesung im gelben Lichte schon 121,6° 10 Minuten nach der Lösung ergeben haben.

Die Rotationsdispersion der Maltose in H_2O zeigt einen sehr geringen Dispersionskoeffizienten. Bei den beiden Lösungen von $c = 6{,}021$ und $c = 1$ betrug er 2,11 bezw. 2,14.

Die spez. Ablenkungen in den einzelnen Farben nahmen nachstehende Größe an, bei:

$c = 6{,}021 \qquad l = 0{,}2 \qquad t = 20°$

Lichtart:		r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
	α +	1,26°	1,57	1,90	2,21	2,60	+ 2,85°
Hydrat	$[\alpha]$ +	105,05°	130,47	158,20	167,87	216,30	+ 222,25°
Anhydrid	$[\alpha]$ +	111,00°	137,04	166,11	176,26	227,12	+ 233,36°

$c = 1, \qquad l = 1, \qquad t = 20°.$

	α +	1,05°	1,30	1,59	1,75	2,19	+ 2,26°
Hydrat	$[\alpha]$ +	105,50°	130,66	159,00	175,17	219,00	+ 226,33°
Anhydrid	$[\alpha]$ +	111,50°	137,77	167,77	184,21	230,53	+ 238,24°

Maltose in Pyridin.

Ueber den Malzzucker und sein optisches Verhalten in Pyridin hat in jüngster Zeit Schliephacke[55]) im Anschluß an die Arbeiten von Behrend[56]) und Heikel[56]) einige Angaben veröffentlicht. Er findet eine im gleichen Sinne wie bei wässriger Lösung verlaufende Mutarotation auch in Pyridinlösung vor und liest 40 Minuten nach Lösung bei einer Konzentration von c = 5 im 2 dm-Rohr bei 20° C einen Winkel von 97,7° für $[\alpha]_D$ ab. Die Ablenkung wächst nur sehr langsam. Nach 14 Tagen findet er den Winkel zu + 122,2°, ohne daß die konstante Drehung schon erreicht worden wäre, die er durch Erwärmen eines Teils der Lösung auf 50 und nachheriges Abkühlen zur + 123,5° bestimmte. Weiterhin beobachtete er die von Heikel auch bei der Galactose beobachtete Erscheinung, daß Maltose, die in der Siedehitze gelöst worden war, beim Abkühlen Mutarotation zeigte, und zwar betrug sofort nach der Abkühlung die spez. Rotation im gelben Licht + 128,8° und nach 24 Stunden nur noch 124,5°. Diese letztere Erscheinung ist bei vorliegenden Beobachtungen übersehen worden.

Mutarotation der Maltose in Pyridinlösung im roten Licht.

c = 1,279 l = 1 t = 20°

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
15 Min.	+ 1,07°	+ 83,59°	4 Tg.	+ 1,24°	+ 96,87°
20 „	1,10	85,93	5 „	1,25	97,66
30 „	1,13	88,28	6 „	1,26	98,43
45 „	1,15	89,84	8 „	1,26	98,43
60 „	1,15	89,84	9 „	1,27	99,22
120 „	1,16	90,66	11 „	1,28	100,00
1 Tg.	1,19	92,97	12 „	1,28	100,00
3 „	+ 1,22°	+ 95,31°	15 „	+ 1,28°	+ 100,00°

Es bestätigte diese Beobachtungsreihe also die Angabe von Schliephacke, daß der Drehungsabfall nur sehr langsam vor sich geht. Dagegen findet obwohl schon nach 15 Minuten die Polarisation beobachtet wurde, eine größere Anfangsdrehung statt als Schliephacke sie findet. Bei dieser Lösung würde sie sich im gelben Licht auf + 103,48°, 15 Minuten nach dem Aufgießen des Pyridins belaufen. Dagegen stimmen die konstanten Endwerte mit 123,8 zu 123,5 sehr gut überein.

Die Rotationsdispersion zeigte im allgemeinen kleinere Werte als die wäßrige Lösung. Im hellblauen und violetten Licht geht sie aber über diese

[55]) L. A. 377, 164.
[56]) A. a. O.

hinaus. Der Dispersionskoeffizient ist 2,31. Die spez. Ablenkung in den einzelnen Farben betrugen bei c = 1,279, l = 1 und t = 20° als Mittel aus je 6 Ablesungen.

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,28°	1,58	1,94	2,29	2,71	+ 2,95°
[α]	+ 100,00°	123,80	151,95	179,70	212.30	+ 230,60°

Eine zweite Lösung ergab bei c = 1,3 fast vollkommen gleiche Resultate.

Maltose in Ameisensäure.

Während bisher die beobachteten Zucker stets die Erscheinung zeigten, daß sie in ameisensaurer Lösung Mutarotation in umgekehrter Richtung, als in wässriger Lösung zeigten, wird hier bei der Maltose diese Regelmäßigkeit durchbrochen und man beobachtet die Tatsache, daß die Mutarotation dieses Zuckers in allen drei Lösungsmitteln, die benutzt worden sind, die gleiche Richtung aufweist. Bei den beobachteten Lösungen ergab sich das Verhältnis von Anfangsdrehung zu Enddrehung zu 0,79 und 0,75, also ganz ähnlich den entsprechenden Zahlen bei Wasser und Pyridin als Lösungsmittel. Von der Konzentration scheint die Ablenkung in ziemlich hohem Maße abhängig zu sein, denn die Drehung steigt mit der Verdünnung nicht unbeträchtlich. Die Konstanz der Drehung ist nach etwa 3 Tagen erreicht.

Es ergab sich bei c = 11,777, l = 0,2, t = 20° im r.

Zeit nach Lösung	α	[α]	Zeit nach Lösung	α	[α]
10 Min.	+ 2,30°	+ 102,89°	90 Min.	+ 2,64°	+ 118,09°
15 „	2,42	108,25	120 „	2,68	119,89
30 „	2,53	113,18	1 Tg.	2,95	131,97
45 „	2,56	114,52	3 „	3,06	136,89
60 „	+ 2,59°	+ 115,86°	4 „	+ 3,06°	+ 136,89°

Bei c = 3,724, l = 1 und t = 20° ergab sich:

Zeit nach Lösung	α	[α]	Zeit nach Lösung	α	[α]
5 Min.	+ 4,15°	+ 111,43°	120 Min.	+ 4,34°	+ 127,30°
10 „	4,25	114,13	150 „	4,76	127,81
15 „	4,33	115,28	1 Tg.	5,11	137,28
20 „	4,40	118,17	2 „	5,16	138,58
30 „	4.48	120,30	3 „	5,20	139,66
40 „	4,52	121,33	5 „	5,21	139,90
60 „	4,59	123,25	6 „	+ 5,21°	+ 139,90°
90 „	+ 4,65°	+ 124,28°			

Bei dieser Lösung setzte die Anfangsdrehung bedeutend höher ein wie bei der zuerst beobachteten, obwohl die Beobachtung schon eher vorgenommen

wurde. Die Anfangsdrehungen im gelben Licht ergeben sich zu 129,11° und 139,15° für diese beiden Konzentrationen.

Bei der Rotationsdispersion, die übrigens ganz außerordentlich hohe Ablenkungen aufweist, zeigt sich der Einfluß der Konzentration ebenfalls ganz deutlich.

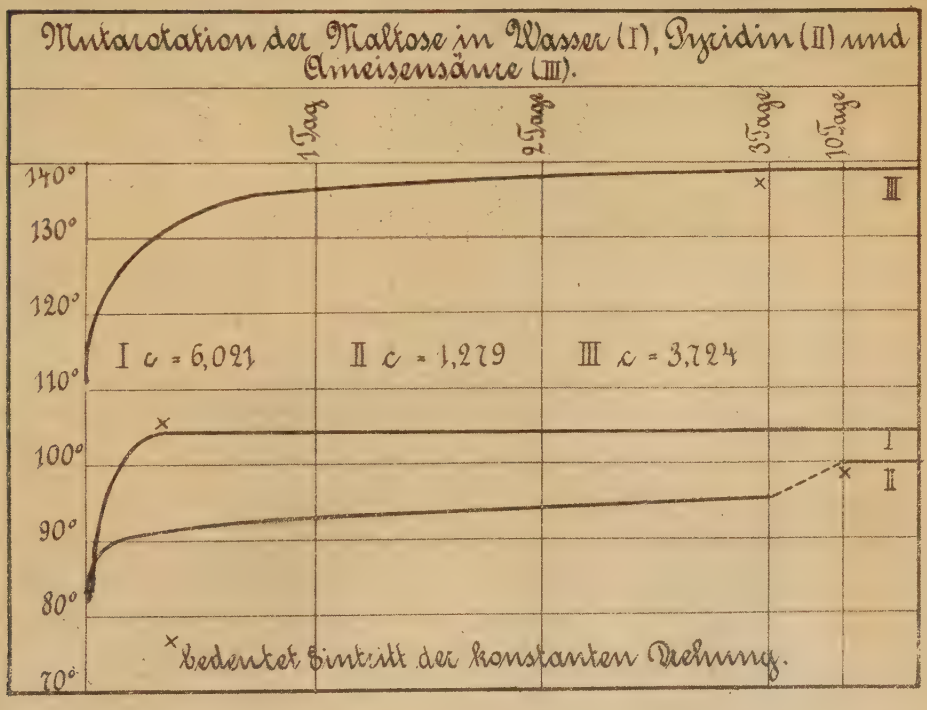
$c = 11{,}177 \qquad l = 0{,}2 \qquad t = 20°$

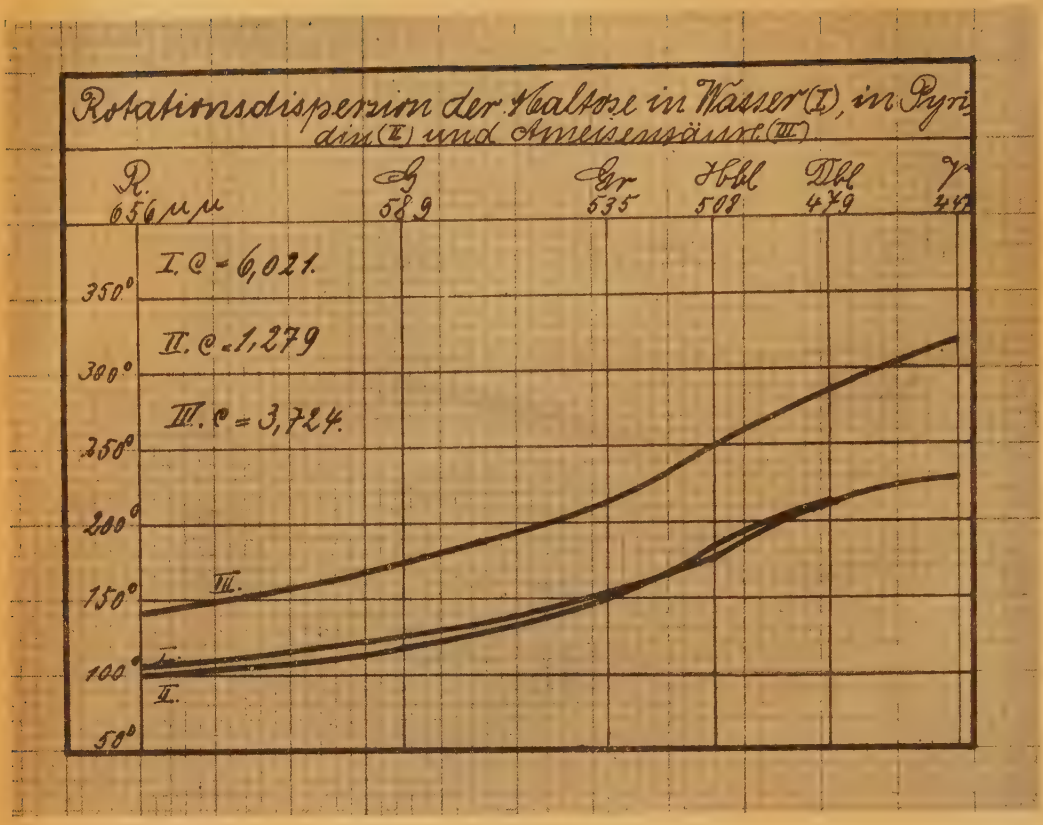
Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 3,06°	3,85	4,64	5,30	6,45	+ 7,02°
$[\alpha]$	+136,89°	172,15	207,50	237,10	289,00	+314,05°

bei $c = 3{,}724$ und $l = 0{,}25$ wurde gefunden:

α	+ 1,30°	1,62	1,95	2,31	2,72	+ 2,98°
$[\alpha]$	+140,21°	174,55	209,90	248,40	292,80	+319,90°

Die Dispersionsquotienten der beiden Lösungen sind 2,28 und 2,29.





IX. Raffinose.

Die Raffinose oder Melitriose ist eine mit 5 H_2O kristallisierende Triose von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\ H_2O$. Ihre von der Konzentration und Temperatur unabhängige Drehung wird von den verschiedenen Forschern mit seltener Uebereinstimmung auf 104°—105° im gelben Lichte angegeben. Ebensogut stimmen auch die bei der vorliegenden Arbeit gefundenen Werte sowohl untereinander wie mit den bereits bekannten Literaturangaben[57]) überein.

Die Rotationsdispersion einer $^1/_{16}$ Normallösung (c = 3,7125) ergab im 0,25 dm-Rohr bei 20° C.

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 0,74°	0,97	1,22	1,40	1,52	+ 1,75°
$[\alpha]$	+ 79,63°	105,20	131,71	150,75	163,77	+ 188,55°

[57]) Vgl. Landolt: Das opt. Dreh., S. 536.

Eine Verdünnung auf die Hälfte zeigte im 1 dm-Rohr bei der gleichen Temperatur:

α	+ 1,47°	1,95	2,44	2,79	3,04	+ 3,50°
$[\alpha]$	+ 79,63°	105,20	131,71	150,75	163,77	+ 188,55°

Der Dispersionskoeffizient ist 2,36 bei beiden Lösungen. Multirotation konnte in wäßriger Lösung nicht beobachtet werden.

Raffinose in Pyridin.

In Wasser besitzt die Raffinose eine verhältnismäßig nur schwache Löslichkeit und nimmt dadurch eine Ausnahmestellung unter allen Zuckern ein. Gerade umgekehrt läßt sie sich in Pyridin in ganz außerordentlich hohem Maße lösen. Bereits in der Kälte vermochte das genannte Lösungsmittel etwa 30 % des Zuckers aufzunehmen, während beim Kochen sogar nahezu 60 % in Lösung gingen.

Die spez. Drehung der Pyridinlösung ist gleichfalls von Temperatur und Konzentration unabhängig. Ihre Größe beträgt etwa das 1,19 fache der Ablenkung in wäßriger Lösung.

Für $^1/_{16}$ Normallösung ergab sich bei $l = 0{,}2$ und $t = 20°$:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 0,70°	0,87	1,06	1,24	1,40	+ 1,62°
$[\alpha]$	+ 94,27°	117,17	142,76	167,00	188,55	+ 218,17°
α	+ 1,74°	2,17	2,65	3,10	3,50	+ 4,05°
$[\alpha]$	+ 94,18°	117,17	142,76	167,00	188,50	+ 218,34°

Die Verdünnung auf die Hälfte zeigte im 1 dm-Rohr bei derselben Temperatur:

Der Dispersionskoeffizient ist mit 2,32 beinahe so groß wie der der wäßrigen Lösung. Auch in Pyridinlösung ließ sich keine Multirotation beobachten.

Raffinose in Ameisensäure.

Auch dieses Lösungsmittel nimmt ebenfalls sehr leicht sehr große Mengen von Raffinose auf. Dabei ist vor allem zu beobachten, daß hier wiederum Mutarotation auftritt, und zwar in ganz ähnlicher Weise wie beim Rohzucker, nur daß hier die Drehungsänderung im gerade entgegengesetzten Sinne erfolgt. Die Rotation setzte nach 3 Minuten mit etwa 60°, ein, fiel dann bis auf etwa 50° im Verlauf der ersten 10 bis 25 Minuten, und stieg dann bis über 90°. Die konstante Enddrehung war nach 2 Tagen erreicht. Die Konzentration übt gleichfalls einen ziemlich erheblichen Einfluß auf die Drehung aus, vor allem wird in der dichteren Lösung das Minimum rascher erreicht, aber auch die spez. Ablenkung wächst mit fortschreitender Verdünnung. Der Größe nach deckt sich die Ablenkung in sämtlichen Farben mit

der Ablenkung, die der gleiche Zucker in Pyridinlösung erfährt. Die chemischen Vorgänge, die bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes in der ameisensauren Lösung sich abspielen, sind hier wahrscheinlich noch komplizierter als beim Rohrzucker, da die hier wiederum als sekundäre Erscheinung anzunehmende Inversion nach zwei verschiedenen Richtungen hin erfolgen kann, nämlich einmal eine vollkommene Spaltung des Zuckers in die drei Komponenten Glucose, Fructose und Galactose, oder nur eine teilweise Spaltung in Fructose und Melibiose. Jedenfalls ist aber das Verhalten der Raffinose in Ameisensäure ein neuer Beweis dafür, daß die Mutarotation auch durch chemische Einflüsse veranlaßt werden kann, vor allem bei denjenigen Körpern, die in anderen Lösungsmitteln keinerlei Drehungsänderung zeigen.

Im roten Licht wurden folgende Ablesungen gemacht:

$c = 8{,}1, \qquad l = 0{,}25, \qquad t = 20°.$

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
3 Min.	+ 1,26°	+ 62,23°	30 Min.	+ 1,23°	+ 60,76°
4 „	1,20	59,81	40 „	1,24	61,26
5 „	1,15	56,80	60 „	1,27	62,75
7 „	1,09	53,82	1 Tg.	1,76	86,92
10 „	1,04	51,45	2 „	1,88	92,86
12 „	1,08	53,34	3 „	1,87	92,34
15 „	1,16	57,29	4 „	+ 1,87°	+ 92,34°
20 „	+ 1,21°	+ 59,76°			

Die Anfangsdrehung im gelben Lichte würde + 76,44° betragen. Bei $c = 5{,}4$, $l = 0{,}2$ und $t = 20°$ wurden folgende Ablesungen gemacht:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
3 Min.	+ 0,64°	+ 59,52°	60 Min.	+ 0,58°	+ 53,7°
5 „	0,60	55,55	90 „	0,63	58,33
10 „	0,58	53,70	120 „	0,66	61,11
15 „	0,55	50,92	1 Tg.	0,98	90,74
25 „	0,53	49,05	2 „	1,02	94,45
30 „	+ 0,54°	+ 50,00°	3 „	+ 1,02°	+ 94,45

Aus dieser Reihe berechnet sich $[\alpha]_D$ zu 72,29°, 3 Minuten nach Lösung.

Die Bestimmung der Rotationsdispersion ergab deutlich die starke Abhängigkeit von der Konzentration. Es wurde gefunden bei:

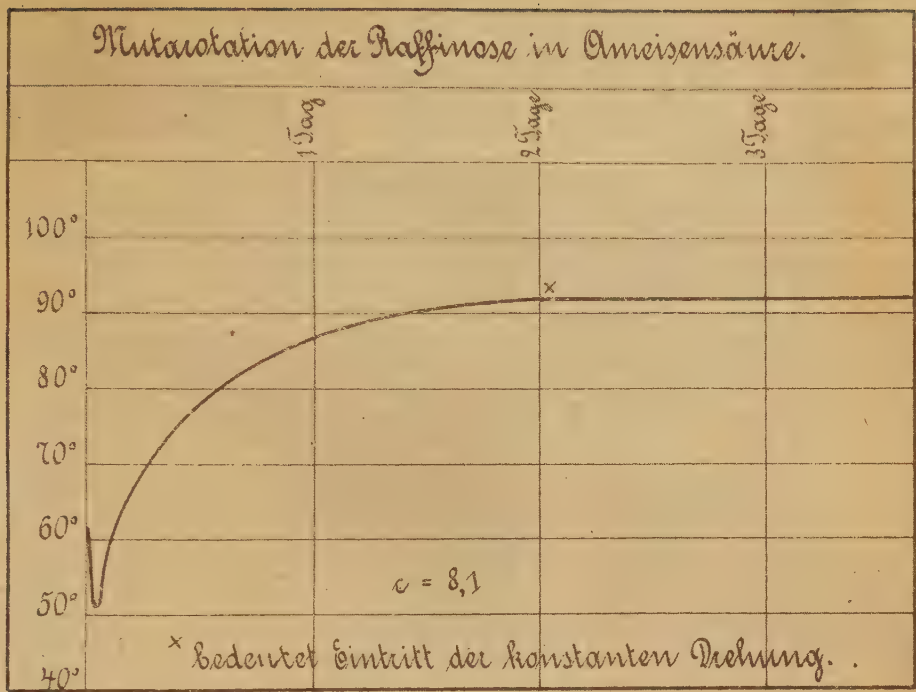
$c = 8{,}1, \qquad l + 0{,}25$ dm, $\qquad t = 20°.$

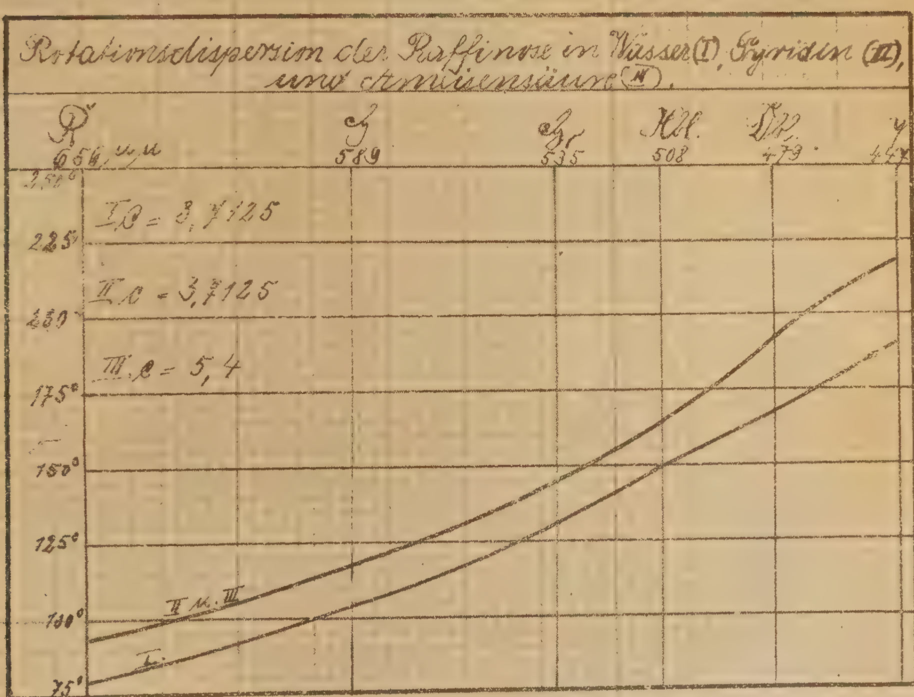
Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,87°	2,21	2,78	3,10	3,80	+ 4,25°
$[\alpha]$	+ 92,34°	109,40	137,28	153,09	187,65	+ 209,88°

bei $c = 5{,}4$, $l = 0{,}2$ dm und $t = 20°$ ergab sich:

α	+ 1,01°	1,24	1,51	1,71	2,09	+ 2,36°
$[\alpha]$	+ 94,00°	115,30	140,28	158,80	193,50	+ 218,50°

Der Dispersionskoeffizient bei Lösung I beträgt 2,27, bei Lösung II 2,32.


Mutarotation der Raffinose in Ameisensäure.
1 Tag
2 Tage
3 Tage
100°
90°
80°
70°
60°
50°
40°
c = 8,1
× bedeutet Eintritt der konstanten Drehung.


589
535
508
479
I. c = 3,7125
II. c = 3,7125
III. c = 5,4
225°
175°
150°
125°
100°
75°
II u. III
I

Aepfelsäure und Weinsäure in Ameisensäure.

Durch die bei der Einwirkung von Ameisensäure auf die Zuckerarten, speziell auf Rohrzucker und Raffinose, gefundenen Ergebnisse wurde der Gedanke wachgerufen, festzustellen, ob diese Säure auch auf optisch aktive Nichtzucker in der gleichen Weise einwirkt. Es wurden zu diesen Untersuchungen die Aepfelsäure und die Weinsäure gewählt. Für diese beiden Körper sind die optischen Konstanten in wäßriger Lösung von mehreren Forschern untersucht worden, und es ist niemals eine Mutarotation beobachtet worden. Daß diese Erscheinung bei der ameisensauren Lösung eintritt, ist ein sicherer Beweis dafür, daß die Veränderlichkeit der Drehung auf chemischen Vorgängen beruht. Denn während man bei den Zuckern die Inversion und die intramolekulare Umlagerung für die Mutarotation verantwortlich machen kann, sind bei diesen beiden Körpern derartige Vorgänge ausgeschlossen, und es bleibt nur übrig, die Drehungsänderung mit einer fortschreitenden Formylierung der Wein- bezw. Aepfelsäure in Verbindung zu bringen. Es ist anzunehmen, daß vielleicht nach Art der Diacetylverbindungen entsprechende ameisensaure Derivate entstehen, von deren Existenz bis jetzt aber noch nichts bekannt ist. Die Versuche ergaben nachstehende Resultate:

Weinsäure in Ameisensäure. Mutarotation im roten Licht.

$c = 5{,}084$, $l = 2$ dm, $t = 20°$.

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
30 Min.	— 0,01°	— 0,09°	3 Tg.	+ 0,25°	+ 2,45°
60 „	+ 0,02°	+ 0,19°	5 „	0,30	2,94
150 „	0,05	0,49	6 „	0,25	2,45
1 Tg.	0,16	1,57	7 „	+ 0,25°	+ 2,45°
2 „	+ 0,20°	+ 1,96°			

Der nach 5 Tagen abgelesene Wert würde ein Maximum darstellen, doch ist es bei den kleinen Winkeln sehr leicht möglich, daß es sich um einen Ablesungsfehler handelt. Jedenfalls ist aber ein deutlicher Uebergang aus dem negativen ins positive bemerkbar. Dies zeigte sich auch bei einer zweiten Lösung, bei der $c = 2{,}9676$, $l = 2$ und $t = 20°$ war:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
1 Std.	— 0,02°	— 0,25°	3 Tg.	+ 0,07°	+ 0,88°
2 „	0,02	0,25	5 „	0,19	2,39
1 Tg.	0,05	0,63	6 „	0,23	2,89
2 „	— 0,02°	— 0,25°	7 „	+ 0,23°	+ 2,89°

Die Drehungsänderung erfolgt hierbei im allgemeinen also im gleichen Sinne wie bei der ersten Lösung, doch wurde hierbei kein Maximum, sondern, zu Beginn, ein Minimum beobachtet. Diese Abweichungen können aber sehr wohl, falls es sich um keinen Ablesungsfehler handelt, auf die Verschiedenheit der Konzentration zurückgeführt werden.

Die Rotationsdispersion ist im Gegensatz zur wässerigen Lösung von rechts nach links gerichtet. Eine Anomalie, wie sie in wässeriger Lösung häufig auftritt, wurde hierbei nicht beobachtet. Bei c = 5,084, t = 20° und l = 2 ergab sich:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 0,25°	+ 0,10	— 0,07	— 0,28	— 0,45	— 0,59°
$[\alpha]$	+ 2,45°	+ 0,99	— 0,69	— 2,76	— 4,05	— 5,31°

Eine wässerige Lösung von Weinsäure zeigte bei c = 5, l = 1 und t = 20°.

α	+ 0,59°	+ 0,68	+ 0,80	+ 0,88	+ 0,93	+ 0,88°
$[\alpha]$	+ 11,80°	+ 13,60	+ 16,00	+ 17,60	+ 18,60	+ 17,60°

Aepfelsäure in Ameisensäure.

Das Drehungsvermögen dieser Säure ist sehr von der Konzentration abhängig. In verdünnten wässerigen Lösungen ist deutliche Linksdrehung vorhanden, während bei stärkeren die Ablenkung nach rechts erfolgt. Auch Anomalie der Dispersion tritt gleichfalls bei einigen Konzentrationen auf. Dagegen ist auch hierbei niemals eine Mutarotation beobachtet worden, und gerade diese tritt in ameisensaurer Löung sehr deutlich auf. Ueber Aepfelsäure in Ameisensäure ist zwar schon vor längerer Zeit einmal von Walden[58]) gearbeitet worden, aber die Bestimmungen, die er gemacht hat, sind vollkommen unbrauchbar dadurch, daß er die Mutarotation überhaupt nicht wahrgenommen hat, und infolgedessen — zu irgend einer Zeit — ganz beliebige Werte abgelesen hat, die sich mit den konstanten Endwerten natürlich nicht decken. Infolgedessen ist auch ein Vergleich der von ihm angegebenen Werte mit den in vorliegender Arbeit gefundenen vollkommen unmöglich. Die hier ausgeführten Beobahtungen geschahen an zwei verschiedenen Präparaten, von denen das eine, von Kahlbaum bezogene, sehr stark hygroskopisch war und im Schwefelsäureexsikkator bis zur Gewichtskonsanz getrocknet wurde. Trotzdem löste es sich etwas trübe in Ameisensäure, so daß die Beobachtungen erst einige Zeit nach der Lösung erfolgen konnten. Das zweite Präparat stammte von Schering und löste sich ganz klar in dem Lösungsmittel, so daß es gleich nach der Lösung polarisiert werden konnte. Die beiden aus diesem letzteren hergestellten Konzentrationen zeigten kurze Zeit nach der ersten

[58]) Ber. 32, 2857.

Ablesung ein Maximum, das bei den beiden anderen nicht festgestellt werden konnte. Der Verlauf der Mutarotation gestaltete sich folgendermaßen:

I. Schering'sches Präparat.

$c = 3{,}993, \quad l = 1, \quad t = 20°.$

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
5 Min.	+ 0,12°	+ 3,01°	240 Min.	— 0,03°	— 0,75°
10 „	0,15	3,76	1 Tg.	0,50	12,52
15 „	0,18	4,51	3 „	0,78	19,54
60 „	0,10	2,51	4 „	0,80	20,04
120 „	0,04	1,01	5 „	0,82	20,55
180 „	+ 0,00°	+ 0,00°	6 „	— 0,82°	— 20,55°

Aehnlich verlief die Mutarotation bei einer zweiten doppelt so starken Lösung des gleichen Präparates.

$c = 7{,}7, \quad l = 2, \quad t = 20°.$

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
15 Min.	+ 0,50°	+ 3,25°	240 Min.	— 0,10°	— 0,65°
20 „	0,70	4,55	1 Tg.	1,52	9,88
30 „	0,55	3,57	2 „	2,37	15,75
60 „	0,38	2,47	3 „	2,55	16,55
75 „	0,32	2,08	4 „	2,60	16,88
90 „	0,25	1,62	6 „	2,80	18,20
120 „	0,17	1,11	7 „	— 2,80°	— 18,20°
200 „	+ 0,00°	+ 0,00°			

Die beiden aus dem Kahlbaum'schen Präparate dargestellten Lösungen ergaben im roten Licht bei

$c = 8{,}8405, \quad l = 2, \quad t = 20°:$

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
60 Min.	+ 0,63°	+ 3,56°	3 Tg.	— 2,73°	— 15,44°
75 „	0,52	2,94	4 „	2,75	15,55
120 „	0,36	2,04	5 „	2,82	15,99
180 „	0,10	0,55	6 „	2,88	16,27
240 „	0,00	0,00	7 „	— 2,88°	— 16,27°
2 Tg.	— 2,20°	— 12,45°			

Bei $c = 7{,}92$, $l = 2$ und $t = 20°$ wurde die Lösung schon nach 25 Min. polarisierfähig. Es ergab sich dabei:

Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$	Zeit nach Lösung	α	$[\alpha]$
25 Min.	+ 0,68°	+ 4,29°	1 Tg.	— 1,24°	— 7,83°
30 „	0,65	4,10	2 „	1,95	12,30
45 „	0,58	3,66	3 „	2,35	14,84
60 „	0,50	3,16	4 „	2,50	15,80
120 „	0,18	1,14	5 „	— 2,50°	— 15,80°
180 „	+ 0,00°	+ 0,00°			

Alle 4 Lösungen drehen also anfänglich nach rechts und gehen von dem Maximum, bei den beiden ersten abgesehen, nach links hinüber. Die Inaktivität ist nach 3—4 Stunden erreicht. Die konstante Linksdrehung ist — absolut genommen — 4—5 mal so groß wie die zuerst beobachtete Linksdrehung. Die Größe der Ablenkung nimmt mit steigender Konzentration zu.

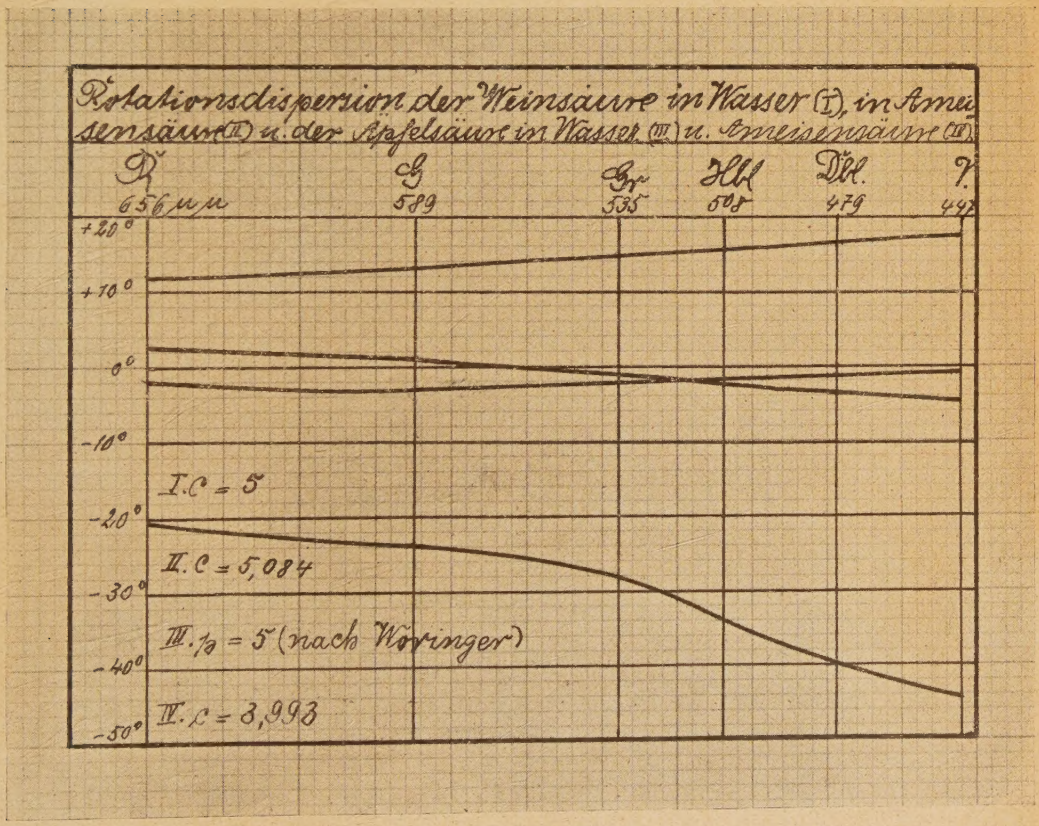
Für die Rotationsdispersion wurden bei c = 3,993, l = 1 und t = 20° folgende Werte gefunden:

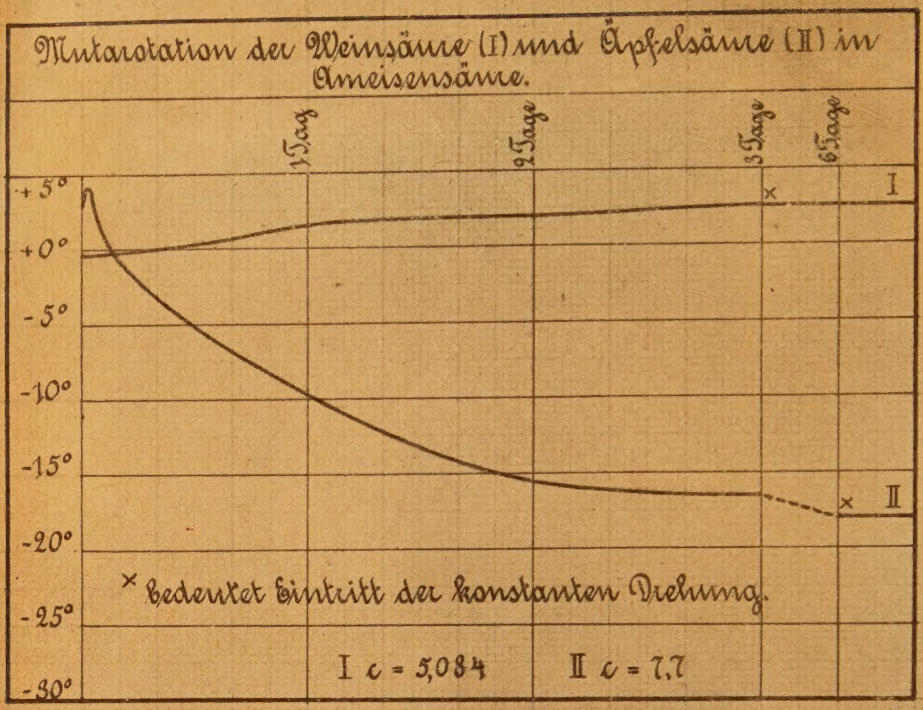
Lichtart	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	— 0,82°	0,97	1,13	1,41	1,61	— 1,82°
$[\alpha]$	— 20,62°	24,42	28,31	35,33	40,15	— 45,39°

Bei c = 8,84,05, l = 2 und t = 20° ergab sich:

α	— 2,88°	3,70	4,62	5,50	6,34	— 6,80°
$[\alpha]$	— 16,27°	21.39	26,12	31,11	35,85	— 38,46°

Die Dispersionskoeffizienten der beiden Lösungen sind 2,39 und 2,21.





Zusammenfassung.

I. Es wurden die fast vollkommen unbekannte Rotationsdispersion der folgenden Zucker in H_2O, Pyridin und Ameisensäure bei 20° C. in verschiedenen Konzentrationen untersucht. Als Dispersionskoeffizienten v/r ergaben sich dabei:

Zucker	H_2O	Pyridin	Ameisensäure
1. Xylose	2,41	2,28	2,25
2. Rhamnose	2,03	2,21	2,20
3 Galactose	2,50	2,45	2,47
4. Glucose	2,30	2,31	2,33
5. Fructose	2,17	2,44	2,34
6. Saccharose	2,30	2,36	2,34
7. Lactose	2,47	2,94	2,30
8. Maltose	2,13	2,31	2,29
9. Raffinose	2,36	2,32	2,28

Wenn man von den beiden Werten 2,03 und 2,94, die stark von den übrigen sich abheben, absieht, so liegen alle Dispersionskoeffizienten zwischen 2,1 und 2,5 und die weitaus größte Zahl sogar nur zwischen 2,2 und 2,4.

II. Es wurde die Erscheinung der Mutarotation in ameisensaurer Lösung zum ersten Male beobachtet, vor allem auch an solchen Körpern, die in anderen Lösungsmitteln diese Erscheinung nicht zeigen. Die Beobachtung der Mutarotation in Wasser- und Pyridinlösung wurde teilweise ergänzt, teilweise zum ersten Male studiert. Neu sind die Bestimmungen der Drehungsänderung der Xylose, Rhamnose, Fructose und Lactose in Pyridinlösung.

III. Im allgemeinen verlief die Mutarotation in H_2O und Pyridin analog und entgegengesetzt der ameisensauren Lösung. In einigen wenigen Fällen wurde ein Maximum bezw. Minimum beobachtet. In nachstehender Tabelle ist eine Verschiebung von rechts nach links mit r und von links nach rechts mit l bezeichnet.

Zucker	H_2O	Pyridin	Ameisensäure
1. Xylose	r	l max r	l
2. Rhamnose	l	r min l	r
3. Galactose	r	r	l
4. Glucose	r	r	l
5. Fructose	l	l	l max r
6. Saccharose	—	—	l max r
7. Lactose	r	l (?)	l
8. Maltose	l	l	l
9. Raffinose	—	—	r min l

IV. Als Grund der Mutarotationserscheinungen dürften in erster Linie chemische Prozesse maßgebend sein. Besonders die Einwirkung der Ameisensäure auf hydroxylhaltige aktive Körper, wie es die Weinsäure und Aepfelsäure sind, spricht dafür, daß die Mutarotation in diesen Fällen nur eine Folgeerscheinung der fortschreitenden Formylierung ist. Daneben können noch stereochemische Veränderungen Ursache der Drehungsänderung sein.

Herrn Privatdozenten Dr. H. Großmann, der die Anregung zu vorliegender Arbeit gegeben und an ihren Resultaten stets mit großem Interesse Anteil genommen hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Auch Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Herzfeld, dem Direktor des Instituts für Zucker-Industrie, fühle ich mich zu Dank verpflichtet, vor allem auch dafür, daß er mir die Rechenmaschine des Instituts überlassen hat, mit der ich den größten Teil der Berechnungen meiner Zahlen ausgeführt habe, so daß ich fast als sicher annehmen kann, daß die vorliegende Arbeit von Rechenfehlern frei ist.

Lebenslauf.

Ich, Lippmann Friedrich Bloch, bin am 19. April 1888 zu Tarnowitz in Oberschlesien als Sohn des Kaufmanns Karl Bloch geboren und gehöre der jüdischen Religion an. Ich besuchte das Realgymnasium meiner Heimatstadt und verließ es Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife. Ich studierte zunächst 2 Semester in München, darauf 4 Semester in Berlin und endlich 1 Semester in Erlangen Chemie und Nationalökonomie.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen der folgenden Herren Professoren und Privatdozenten:

in München: Bayer, Groth, Hofmann, Piloty und Weinschenk;

in Berlin: Emil Fischer, Rubens, Adolf Wagner, Gabriel, Hirschwald, Diels, Großmann und Stähler;

in Erlangen: Wiedemann und Eheberg.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Danke verpflichtet.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 23. Juni 1911.